

Metallkomplexe polypodaler Thiolatliganden als Modellsysteme für FeFe- und FeNi-Hydrogenasen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Daniel Daunke
aus Berlin

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:	Prof. Dr. rer. nat. Martin Kaupp
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Martin Bröring

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.03.2014

Berlin 2014

D 83

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt zu haben.

Daniel Daunke

Abstract in deutscher Sprache

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Synthese, Charakterisierung und Reaktivitätsuntersuchungen neuartiger Modellsysteme für FeFe- und FeNi-Hydrogenasen.

Im ersten Teil wird die Synthese der tripodalen Thiolatliganden 2,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (**2.4**) und 2-(Methoxymethyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (**2.10**) ausgehend von Pentaerythritol beschrieben. Die Umsetzung der Liganden mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ liefert die Eisen-Schwefel-Cluster $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ (**2.12**), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ (**2.13**) und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})]$ (**2.14**). Die Komplexe geben in sehr guter Manier wichtige strukturelle Parameter des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen wieder.

Die Umsetzung von **2.14** mit Cyaniden führt zu einem einfachen Carbonyl-Cyanid-Austausch am distalen Eisenzentrum. Die Protonierung des Clusters mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ergibt die μ -verbrückte Hydridspezies $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})](\text{BF}_4)$ (**2.16**). Elektrochemische Untersuchungen von **2.14** ergeben unter anderem einen quasireversiblen Einelektron-Reduktionsprozess bei $E_{1/2} = -2.03$ V für das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^0$ -Redoxpaar. In Anwesenheit von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wird ein elektrokatalytischer Reduktionsprozess für die Bildung von Wasserstoff aus Protonen mit **2.14** als Katalysator beobachtet.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Koordinationsverhalten der beiden neuen pentadentaten Liganden 2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiolatopropan-2-yl)pyridin ($\text{py}(\text{SH})_4$, **3.4**) und 2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-dithiol ($\text{py}(\text{SH})_4$, **3.7**) beschrieben. Ausgehend von **3.7** sind unter anderem die heterodinuklearen FeNi-Komplexe des Typs $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{L}^{n-})]^{(2-n)+}$ mit $\text{L} = \text{CO}$ (**3.13**), CN^-/Br^- (**3.14**), NCMe (**3.15**) und N_3^- (**3.16**) als Modellverbindungen für FeNi-Hydrogenasen zugänglich. Durch Wechselwirkungen der eisenzentrierten Coliganden L mit dem Nickelzentrum variieren die Fe–Ni-Abstände zwischen den untersuchten Modellverbindungen. Es wird gezeigt, dass das Ni(dppe)-Fragment flexibel auf die Wechselwirkungen reagieren kann, während das Eisenzentrum durch die pentadentate Koordination fixiert ist.

Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass der Cyanidkomplex **3.14** einer Ein-Elektronen-Oxidation bei mildem Potential unterworfen werden kann ($E_{1/2} = -235$ mV vs. Fc/Fc^+). Ferner lässt sich Verbindung **3.14** *via* SET mit Fc^+ zu einer gemischt-valenten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Verbindung auf präparativer Skala oxidieren. Derartige Systeme sind für die Modellierung des Ni-C-Zustandes der FeNi-Hydrogenasen von Interesse, die eine gemischt-valente $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ -Paarung im aktiven Zentrum aufweisen.

Abstract in English

This thesis describes synthesis, characterisation and reactivity studies of new model systems for FeFe and FeNi hydrogenases.

The first section describes the synthesis of the tripodal thiolate ligands **2.4** and **2.10**. The reaction of **2.4** with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ yields the iron-sulfur-clusters **2.12** and **2.13**. Compound **2.12** contains a free phosphane unit, while **2.13** features a phosphane group coordinated to an $\text{Fe}^0(\text{CO})_4$ fragment.

In contrast to **2.13**, the ligand system **2.10**, when reacted with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, produces complex **2.14** as the only isolable product. This cluster reproduces important structural features of the FeFe hydrogenase active site.

The reaction of **2.14** with cyanides causes one carbonyl ligand at the distal iron centre to be changed for CN^- . The protonation of the cluster with $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ affords the μ -bridged hydrido species **2.16**. The electrochemical characterisation of **2.14** shows a quasi-reversible one-electron reduction process for the $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^0$ couple. In the presence of $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, the electrochemical formation of dihydrogen from protons, with **2.14** acting as a catalyst, is observed.

The second part of this thesis outlines the synthesis and coordination behaviour of the new pentadentate ligands $\text{Py}(\text{SH})_4$ (**3.4**) and $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ (**3.7**). Based on compound **3.7**, several heterodinuclear FeNi complexes of the type $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_2\text{S}_2)(\text{L}^{n-})]^{(2-n)+}$ with $\text{L} = \text{CO}$ (**3.13**), CN^-/Br^- (**3.14**), NCMe (**3.15**) and N_3^- (**3.16**) have been prepared as model systems for FeNi-hydrogenases. As a consequence of interactions of the iron-bonded co-ligands with the nickel site, the iron-nickel distances vary in these model systems. It is shown that the $\text{Ni}(\text{dppe})$ fragment responds to these interactions while the iron site is “static”, owing to pentadentate coordination by the ligand backbone.

Electrochemical characterisation indicates a one-electron oxidation process at a mild potential ($E_{1/2} = -235 \text{ mV vs. Fc/Fc}^+$). Furthermore, compound **3.14** is oxidisable *via* SET using Fc^+ , to a mixed-valent $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ complex on a preparative scale. Such systems are of great value for modelling the Ni-C state of FeNi hydrogenase active sites, which contain a mixed-valent $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ core.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2008 bis März 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Grohmann am Institut für Chemie, Fachgruppe Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann ganz herzlich für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung, die stete und tatkräftige Unterstützung bei Problemen jeglicher Art und seine Geduld.

Den Mitarbeitern im Arbeitskreis Grohmann, insbesondere meinen Laborkollegen Dr. Simon-Andreas Gentschow, Dr. Philipp Stock und John P. Boyd danke ich für die vielen beantworteten Fragen, die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfe in jeglicher Hinsicht. Ein herzliches Dankeschön geht außerdem an Dr. Gerald Hörner für die Erstkorrektur der vorliegenden Arbeit

Frau Sigrid Imme danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und der IR-Messungen, Herrn Manfred Dettlaff, Herrn Dr. Heinz-Jürgen Kroth und Herrn Dr. Jan-Dirk Epping für die Aufnahme von Kernresonanzspektren, Dr. Maria Schlangen, Frau Alice Stöckel und Frau Christine Klose für die Aufnahme der Massenspektren, sowie Frau Marina Borowski, Frau Paula Nixdorf, Dr. Elisabeth Irran und Dr. Frank W. Heinemann für die Ermittlung zahlreicher Röntgenstrukturen. Ferner geht ein großer Dank an John P. Boyd für seine Unterstützung bei elektrochemischen Messungen und an Dr. Gerald Hörner für die Durchführung der UV/VIS-Messungen. Außerdem bedanke ich mich bei Nadine S. Sommerfeld für die fruchtbare Zusammenarbeit während ihrer Praktikumszeit.

Für finanzielle Unterstützung danke ich UniCat, dem an der Technischen Universität Berlin angesiedelten Exzellenz-Cluster *Unifying Concepts in Catalysis*.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich trotz meiner Launen während des gesamten Promotionsstudiums unterstützt und mir den Rücken gestärkt haben. Danke, ohne euch hätte ich es nicht geschafft.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	12
1.1	Wasserstoff.....	13
1.2	Die Hydrogenasen.....	15
1.2.1	FeFe-Hydrogenasen.....	15
1.2.1.1	Aufbau und Funktionsweise des aktiven Zentrums.....	15
1.2.1.2	Modellsysteme.....	17
1.2.2	FeNi-Hydrogenasen.....	21
1.2.2.1	Aufbau und Funktionsweise des aktiven Zentrums.....	21
1.2.2.2	Modellsysteme.....	22
1.3	Literatur	27
2	EISENKOMPLEXE TRIPODALER THIOLATLIGANDEN ALS MODELLSYSTEME FÜR FEFE-HYDROGENASEN.....	29
2.1	Allgemeiner Teil.....	30
2.1.1	Konzept.....	30
2.1.2	Synthese der Liganden	31
2.1.2.1	2,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.4).....	31
2.1.2.2	2-(Methoxymethyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.10)	34
2.1.3	Eisenkomplexe von 2.4	35
2.1.3.1	[Fe ₃ (2.4 - _{2H}) ₃] (2.11).....	35
2.1.3.2	[Fe ₂ (CO) ₅ (2.4 - _{2H})] (2.12) und [Fe ₃ (CO) ₉ (2.4 - _{2H})] (2.13)	39
2.1.4	Eisenkomplexe von 2.10	44
2.1.4.1	[Fe ₂ (CO) ₅ (2.10 - _{2H})] (2.14).....	44

2.1.4.2	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})]^- (\text{Et}_4\text{N}^+) (\mathbf{2.15})$	47
2.1.4.3	Protonierung von 2.14 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	51
2.1.4.4	Elektrochemische Untersuchungen an 2.14 – elektrokatalytische Wasserstofferzeugung	58
2.2	Experimenteller Teil	62
2.2.1	Allgemeines	62
2.2.2	Synthese und Charakterisierung	65
2.2.2.1	1,3-Dibrom-2,2-bis(brommethyl)propan (2.2)	65
2.2.2.2	2,6-Dithiaspiro[3.3]heptan (2.3)	66
2.2.2.3	2,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.4)	67
2.2.2.4	3-Brom-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (2.5a) und 3-Brom-2,2- bis(brommethyl)propylacetat (2.5b)	68
2.2.2.5	3,3-Bis(brommethyl)oxetan (2.6)	69
2.2.2.6	3,3-Bis((benzylthio)methyl)oxetan (2.7)	70
2.2.2.7	3-(Benzylthio)-2-((benzylthio)methyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan- 1-ol (2.8)	71
2.2.2.8	(3-(Benzylthio)-2-((benzylthio)methyl)-2-(methoxymethyl)propyl)- diphenylphosphan (2.9)	72
2.2.2.9	2-(Methoxymethyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.10)	73
2.2.2.10	$[\text{Fe}_3(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})_3] (\mathbf{2.11})$	74
2.2.2.11	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})] (\mathbf{2.12})$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})] (\mathbf{2.13})$	75
2.2.2.12	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})] (\mathbf{2.14})$	76
2.2.2.13	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})]^- (\text{Et}_4\text{N}^+) (\mathbf{2.15})$	77
2.2.2.14	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})]^+ (\text{BF}_4^-) (\mathbf{2.16})$	78
2.2.2.15	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5 (\mathbf{2.10}_{\text{Et-H}})]^+ (\text{BF}_4^-) (\mathbf{2.17})$	79
2.3	Zusammenfassung	80
2.4	Ausblick	83
2.5	Literatur	85

3	HYDROGENASEMODELLSYSTEME MIT NEUEN TETRAPODALEN, PENTADENTATEN THIOL-IMIN- LIGANDEN	88
3.1	Allgemeiner Teil.....	89
3.1.1	Konzept.....	89
3.1.2	Synthese der Liganden	91
3.1.2.1	2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-dithiol) (Py(SH) ₄ , 3.4).....	91
3.1.2.2	2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-dithiol (Py ₃ (SH ₂), 3.7).....	95
3.1.2.3	2-(1-(6-(6-Methyl-1,4-dithiepan-6-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin (Py ₃ S ₂ Et, 3.8)	97
3.1.3	Eisenkomplexe von Py(SH) ₄ (3.4).....	99
3.1.3.1	Umsetzung von 3.4 mit Fe(II)-Vorläufer	99
3.1.3.2	[Fe ₄ (CO) ₁₂ (PyS ₄)] (3.9)	100
3.1.4	Eisenkomplexe von Py ₃ (SH) ₂ (3.7)	103
3.1.4.1	Umsetzung mit Eisen(II)-Salzen	103
3.1.4.2	[Fe ₂ (CO) ₆ (Py ₃ S ₂)] (3.10)	104
3.1.5	Nickelkomplexe von Py ₃ (SH) ₂ (3.7).....	106
3.1.5.1	[Ni(dppe)(Py ₃ S ₂)] (3.11).....	106
3.1.5.2	[Ni ₂ (dppe)(Py ₃ S ₂)(μ-Cl)](BPh ₄) (3.12)	107
3.1.6	Eisen-Nickel-Komplexe von Py ₃ (SH) ₂ (3.7).....	109
3.1.6.1	[FeNi(dppe)(Py ₃ S ₂)(CO)](OTf) ₂ (3.13a) und [FeNi(dppe)(Py ₃ S ₂)(CO)][FeBr ₄] (3.13b)	109
3.1.6.2	[FeNi(dppe)(py ₃ S ₂)(Br _{0.09} {CN} _{0.91})](PF ₆) (3.14).....	114
3.1.6.3	[FeNi(dppe)(Py ₃ S ₂)(MeCN)](PF ₆) ₂ · 2 MeCN (3.15)	118
3.1.6.4	[FeNi(dppe)(Py ₃ S ₂)(N ₃)](OTf) (3.16)	120
3.1.6.5	Vergleich wichtiger Strukturparameter der FeNi-Systeme mit dem aktiven Zentrum von FeNi-Hydrogenasen.....	122
3.1.6.6	Elektrochemische Untersuchungen an 3.14	126
3.1.6.7	Präparative Ein-Elektronen-Oxidation von 3.14	128
3.1.7	Eisenkomplexe von Py ₃ S ₂ Et (3.8)	131
3.1.7.1	[Fe(Py ₃ S ₂ Et)(MeCN)](OTf) ₂ (3.18)	131
3.1.7.2	[Fe(Py ₃ S ₂ Et)(CO)](OTf) ₂ (3.19).....	134

3.2	Experimenteller Teil	137
3.2.1	Allgemeines	137
3.2.2	Synthese und Charakterisierung.....	138
3.2.2.1	2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin (py(SCN) ₄ , 3.2).....	138
3.2.2.2	2-(4-Methyl-1,2-dithiolan-4-yl)-6-(2-methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin (py(SS)(SCN) ₂ , 3.3)	139
3.2.2.3	2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiolatopropan-2-yl)pyridin (py(SH) ₄ , 3.4).....	140
3.2.2.4	2-(1-(6-(2-Methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin (py ₃ (SCN) ₂ , 3.6).....	141
3.2.2.5	2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-dithiol (py(SH) ₄ , 3.7).....	142
3.2.2.6	2-(1-(6-(6-Methyl-1,4-dithiepan-6-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin (py ₃ S ₂ Et, 3.8)	143
3.2.2.7	Umsetzung von 3.4 mit Eisen(II)-chlorid	144
3.2.2.8	[Fe ₄ (pyS ₄)(CO) ₁₂] (3.9).....	144
3.2.2.9	Umsetzung von 3.7 mit Eisen(II)-Triflat	145
3.2.2.10	[Fe ₂ (py ₃ S ₂)(CO) ₆] (3.10).....	145
3.2.2.11	[Ni(dppe)(py ₃ S ₂)] (3.11)	146
3.2.2.12	[Ni ₂ (dppe)(py ₃ S ₂)(μ-Cl)] ⁺ (BPh ₄ ⁻) (3.12)	147
3.2.2.13	[FeNi(CO)(dppe)(py ₃ S ₂)] ²⁺ (OTf ⁻) ₂ (3.13a)	148
3.2.2.14	[FeNi(CO)(dppe)(py ₃ S ₂)] ²⁺ [FeBr ₄] ²⁻ (3.13b).....	149
3.2.2.15	[FeNi(Br _{0.09} {CN} _{0.91})(dppe)(py ₃ S ₂)] ⁺ (PF ₆ ⁻) (3.14).....	150
3.2.2.16	[FeNi(dppe)(MeCN)(py ₃ S ₂)] ⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (3.15)	151
3.2.2.17	[FeNi(dppe)(N ₃)(py ₃ S ₂)] ⁺ (OTf ⁻) (3.16)	152
3.2.2.18	[FeNi(CN)(dppe)(py ₃ S ₂)] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (3.17)	153
3.2.2.19	[Fe(MeCN)(py ₃ S ₂ Et)] ²⁺ (OTf ⁻) ₂ · MeCN (3.18).....	154
3.2.2.20	[Fe(CO)(py ₃ S ₂ Et)] ²⁺ (OTf ⁻) ₂ (3.19)	155
3.3	Zusammenfassung.....	156
3.4	Ausblick	158
3.5	Literatur.....	161

4	ANHANG	164
4.1	Kristallographische Daten	165
4.1.1	Gütefaktoren und Wichtungsschema	165
4.1.2	[Fe ₃ (2.4 _{-2H}) ₃] (2.11)	166
4.1.3	[Fe ₂ (CO) ₅ (2.4 _{-2H})] (2.12)	167
4.1.4	[Fe ₃ (CO) ₉ (2.4 _{-2H})] · PhMe (2.13)	168
4.1.5	[Fe ₂ (CO) ₅ (2.10 _{-2H})] (2.14)	169
4.1.6	[Fe ₂ (CO) ₄ (CN)(2.10 _{-2H})](Et ₄ N) (2.15)	170
4.1.7	[Fe ₂ (CO) ₅ (2.10 Et _{-2H})](BF ₄) · Et ₂ O (2.17)	171
4.1.8	2-(4-Methyl-1,2-dithiolan-4-yl)-6-(2-methyl-1,3-dithiocyanato-propan-2-yl)- pyridin (py(SS)(SCN) ₂ , 3.3)	172
4.1.9	[Fe ₄ (CO) ₁₂ (PyS ₄)] (3.9)	173
4.1.10	[Fe ₂ (py ₃ S ₂)(CO) ₆] (3.10)	174
4.1.11	[Ni(dppe)(py ₃ S ₂)] · (CH ₃) ₂ CO (3.11)	175
4.1.12	[Ni ₂ (dppe)(py ₃ S ₂)(μ-Cl)](BPh ₄) · 2 MeCN (3.12)	176
4.1.13	[FeNi(CO)(dppe)(py ₃ S ₂)](BPh ₄) ₂ · Et ₂ O (3.13c)	177
4.1.14	[FeNi(Br _{0.09} {CN} _{0.91})(dppe)(py ₃ S ₂)] ⁺ (PF ₆ ⁻) · Et ₂ O (3.14)	178
4.1.15	[FeNi(dppe)(MeCN)(py ₃ S ₂)] ⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ · 2 MeCN (3.15)	180
4.1.16	[FeNi(dppe)(N ₃)(py ₃ S ₂)](OTf) · MeCN (3.16)	182
4.1.17	[Fe(MeCN)(py ₃ S ₂ Et)](OTf) ₂ · MeCN (3.18)	183
4.1.18	[Fe(CO)(py ₃ S ₂ Et)](OTf) ₂ · MeCN (3.19)	184
4.2	Abkürzungsverzeichnis	185
4.3	Publikationsliste	188

1 Einleitung

1.1 Wasserstoff

Wasserstoff ist das häufigste Element des Universums und vereint etwa 75 % der gesamten Masse des Weltalls in sich. Der Massenanteil von Wasserstoff auf der Erde ist wesentlich geringer. Bezogen auf die Gesamtmasse der Erde liegt der Wasserstoffanteil bei ca. 0.12 %, bezogen auf die Erdkruste bei 2.9 %. In der Erdkruste kommt Wasserstoff hauptsächlich in gebundener Form und nur in Spuren als elementarer Wasserstoff vor. Die häufigste Wasserstoffverbindung auf der Erde ist Wasser (Massenanteil H 11.2 %). Weiterhin ist Wasserstoff in sämtlichen organischen Verbindungen auf der Erde gebunden, sodass jedes sechste Atom in der Erdkruste ein Wasserstoffatom ist.^[1]

Elementarer Wasserstoff spielt für das alltägliche Leben eine wichtige Rolle. Ungefähr die Hälfte der großtechnischen Weltproduktion an Wasserstoff (ca. $3 \cdot 10^7$ t/a) wird für die Ammoniaksynthese verwendet.^[1] Ammoniak ist der wichtigste Grundbaustein für die Herstellung von Düngemitteln, doch auch für die Herstellung von Sprengstoffen und Vorprodukten von Kunststoffen spielt Ammoniak eine große Rolle. In der Nahrungsmittelindustrie wird Wasserstoff für die Härtung von Fetten eingesetzt.

Derzeit rückt die Verwendung von Wasserstoff als umweltfreundlicher Energieträger immer mehr in den Fokus der Forschung.^[2] Verwendet in Brennstoffzellen liefert er als einziges „Abfallprodukt“ Wasser, aus welchem sich wiederum Wasserstoff erzeugen lässt.^[3-5] Allerdings stellt die Notwendigkeit von teuren Edelmetallen als Elektrodenmaterial und deren Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen einen großen Nachteil für den Einsatz von Brennstoffzellen dar.^[6,7]

Um die zukünftige Versorgung mit Wasserstoff zu sichern, sind vor allem in Hinblick auf seine Verwendung als Treibstoff energieeffiziente großtechnische Herstellungsverfahren von fundamentaler Bedeutung. Derzeit finden hauptsächlich drei Verfahren Anwendung für die technische Wasserstofferzeugung:^[1]

Steam-Reforming-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird aus Erdgasen und leichten Erdölfraktionen gewonnenes Methan mit Wasserdampf nach Gleichung 1.1 umgesetzt.



Es wird bei Temperaturen zwischen 700 und 830 °C und bei Drücken bis 40 bar in Gegenwart von Nickelkatalysatoren gearbeitet.

Partielle Oxidation von schwerem Heizöl

Hier werden schweres Heizöl und Erdölrückstände partiell mit Sauerstoff oxidiert (Gleichung 1.2). Es wird ohne Katalysator bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500 °C und Drücken zwischen 30 und 40 bar gearbeitet.



Kohlevergasung

Nach dem *Winkler-Verfahren* wird Wasserdampf bei 800–1100 °C mit Koks zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reduziert (Gleichung 1.3).



Das bei allen drei Verfahren entstandene Kohlenstoffmonoxid wird anschließend mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt (Wassergas-Shift-Reaktion). Bei der Verwendung von Eisenoxid-Chromoxid-Katalysatoren sind für diesen Prozess Temperaturen zwischen 350 und 380 °C notwendig (Hochtemperaturkonvertierung). Bei der Tieftemperaturkonvertierung arbeitet man mit Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysatoren bei 200–250 °C.

Es ist leicht zu erkennen, dass alle Verfahren aufgrund der notwendigen Temperaturen und Drücke sehr energieaufwendig sind und fossile Brennstoffe benötigen. Für eine nachhaltige Energiewirtschaft auf Grundlage von Wasserstoff sind sie daher nicht geeignet. Zwar lässt sich Wasserstoff unter Verzicht auf fossile Brennstoffe durch Elektrolyse von Wasser erzeugen, aber auch diese Möglichkeit ist aufgrund des hohen Energiebedarfs ungeeignet. Daher ist die Erforschung neuer wirtschaftlicher Katalysatorsysteme, die eine

energieeffiziente und umweltfreundliche großtechnische Wasserstoffproduktion ermöglichen, aber auch eine preiswerte Alternative zur Verwendung teurer Elektrodenmaterialien in Brennstoffzellen darstellen, von fundamentaler Bedeutung.

1.2 Die Hydrogenasen

Wasserstoff dient schon seit Beginn der Entwicklung des Lebens als Energiespeicher für eine Vielzahl von Mikroorganismen. Durch spezielle Enzyme, den Hydrogenasen, sind diese Organismen in der Lage effektiv Wasserstoff unter physiologischen Bedingungen zu produzieren bzw. zu konsumieren.^[8] Man schätzt, dass Mikroorganismen auf diesem Weg ca. 200 Millionen Tonnen Wasserstoff pro Jahr erzeugen.^[9]

Die Hydrogenasen katalysieren reversibel die oxidative Spaltung von Diwasserstoff zu Protonen und Elektronen (bzw. die reduktive Wasserstofferzeugung aus Protonen und Elektronen).^[10]



Die Enzyme lassen sich anhand ihrer aktiven Zentren in drei Klassen unterteilen: die dinuklearen FeFe- und NiFe- und die mononuklearen Fe-Hydrogenasen. Die Hydrogenasen unterscheiden sich hinsichtlich der Reversibilität der in Gleichung 1.4 formulierten Reaktion: Während FeFe-Hydrogenasen Wasserstoff spalten und produzieren, zeichnen sich FeNi-Hydrogenasen im Wesentlichen nur durch die Wasserstoffspaltung aus. Die Mechanismen der enzymkatalysierten Reaktion sind allerdings bis heute nicht vollständig verstanden. In den folgenden Kapiteln soll ein Überblick über den Aufbau der aktiven Zentren der FeFe- und NiFe-Hydrogenasen, deren bisher vermuteten Reaktionsmechanismus und die wichtigsten Modellsysteme gegeben werden.

1.2.1 FeFe-Hydrogenasen

1.2.1.1 Aufbau und Funktionsweise des aktiven Zentrums

Die FeFe-Hydrogenase besitzt im aktiven Zentrum zwei Eisenatome, die über zwei Thiolatfunktionen miteinander verbrückt sind (Abbildung 1.1).^[11-13] Beide Eisenatome haben jeweils einen Cyanido- und zwei Carbonylliganden koordiniert, wobei ein Carbonylligand

verbrückend an beide Metallzentren gebunden ist. Eines der Eisenatome ist ferner über die Thiolat-Funktion an einen Cysteinatrest und einen $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster gebunden (proximales Eisen), während das andere Eisenzentrum abhängig vom Redoxzustand des aktiven Zentrums unterschiedliche Liganden X bzw. eine freie Koordinationsstelle trägt (distales Eisen).

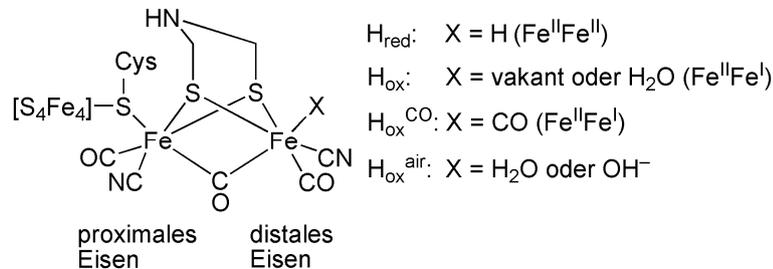
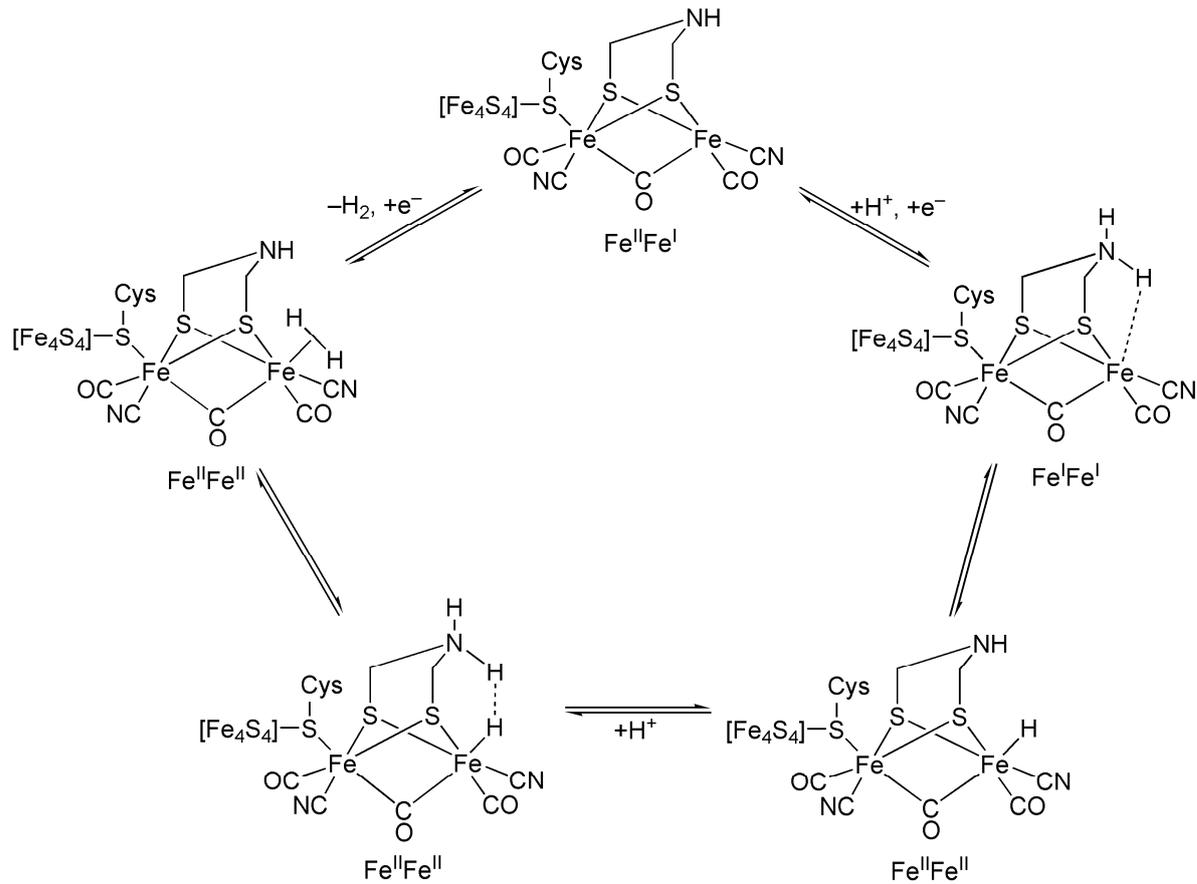


Abbildung 1.1: Die Struktur des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen in unterschiedlichen Redoxzuständen.^[13]

Die Schwefelatome im Cluster sind Teil eines 1,3-Azapropandithiolatliganden, dessen Aminfunktion als ein Überträger von Protonen auf das distale Eisenzentrum dient bzw. diese von dem Eisenzentrum entfernt.^[13, 14]

Nach derzeitigen Vorstellungen lässt sich das aktive Zentrum der FeFe-Hydrogenasen in drei funktionelle Bereiche unterteilen: Der $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster dient als Elektronenreservoir, um im Zuge des katalytischen Kreislaufes Elektronen aufzufangen bzw. auf das Dieisenzentrum zu übertragen. Durch die Aminfunktion wird die Protonenübertragung auf das und von dem distalen Eisenzentrum realisiert, und sie stabilisiert gleichzeitig eine terminale Hydridspezies.^[13-16] Die eigentliche Wasserstoffspaltung und -bildung wird durch die Dieiseineinheit gewährleistet. Ein detaillierter möglicher Mechanismus der Wasserstoffoxidation bzw. Protonenreduktion ist in Schema 1.1 dargestellt.

Ausgehend vom H_{ox} -Cluster mit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Paarung erfolgt Protonierung der Aminfunktion unter gleichzeitiger Ein-Elektronen-Reduktion des Dieisenzentrums. Das Amin überträgt anschließend das Proton auf das distale Eisenzentrum unter Bildung des H_{red} -Clusters mit einem terminalen Hydridoliganden. Durch die erneute Protonierung der Amingruppe kann sich nun aufgrund ihrer räumlichen Nähe eine Wechselwirkung zwischen dem amingebundenen Proton und dem am Eisen koordinierten Hydridoliganden ausbilden. Der katalytische Kreislauf wird abschließend durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons und Wasserstoffabgabe geschlossen.



Schema 1.1: Der derzeit vermutete Mechanismus der reduktiven Wasserstoffzerlegung bzw. oxidativen Wasserstoffspaltung durch FeFe-Hydrogenasen.^[13]

1.2.1.2 Modellsysteme

Seit der ersten Beschreibung einer Kristallstruktur der FeFe-Hydrogenase gegen Ende der 1990er Jahre sind zahlreiche Modellsysteme entwickelt worden. Dabei konzentrierte man sich zunächst auf die Synthese verschiedener Strukturmodelle des H_{red}-Clusters mit einem Dieisen-Dithiolat-Grundkörper des Typs [Fe₂(μ-SR)₂(CO)_{6-n}(L)_n] und Fe^IFe^I-Paarungen. Hierbei seien zwei der von Pickett *et al.* entwickelten Strukturmodelle erwähnt: 2003 beschrieben sie die Synthese eines [Fe₂S₃]-Clusters und untersuchten mittels FTIR-Techniken und Isotopenmarkierungen den Mechanismus von Carbonyl-Cyanid-Austauschreaktionen. Dabei konnten sie eine bei 0 °C in Lösung moderat stabile [Fe₂S₃]-Spezies mit zwei Cyanido- und einem verbrückendem Carbonylliganden nachweisen (Abbildung 1.2 links).^[17] Zwei Jahre später gelang ihnen die Synthese eines [Fe₂S₃]-Clusters, bei dem ein Thiolat verbrückend an ein Eisenzentrum der Dieiseinheit und an ein Eisenatom eines [Fe₄S₄]-Heterokubans koordiniert (Abbildung 1.2 rechts).^[18]

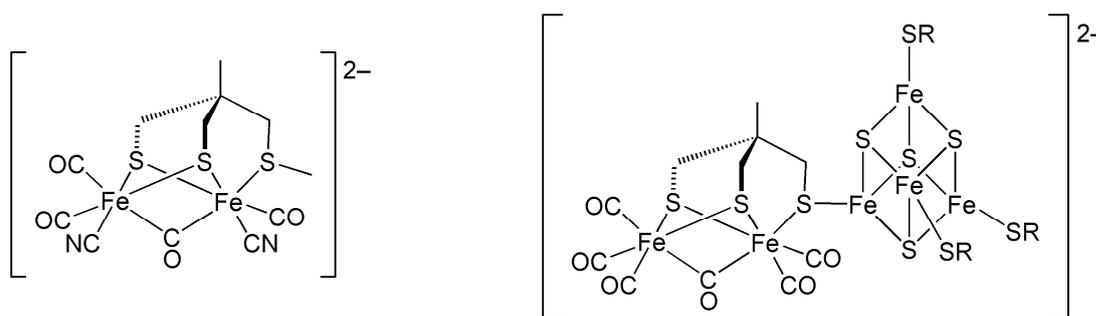
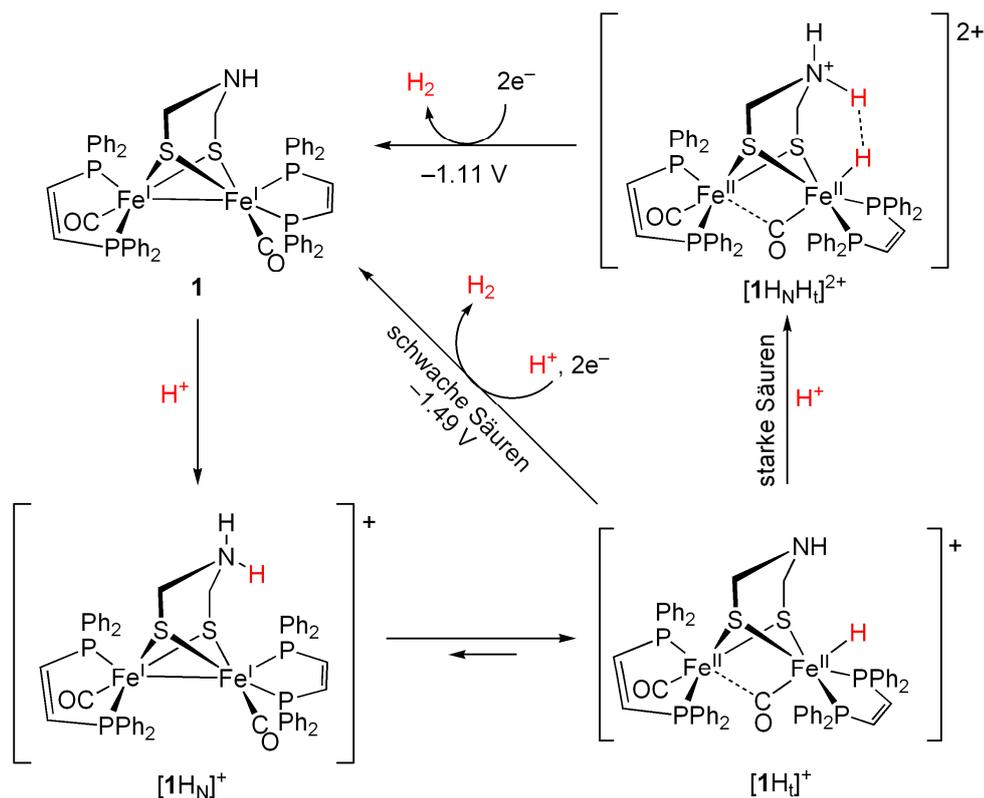


Abbildung 1.2: Modellsysteme von Pickett *et al.*

Das erste funktionale Modellsystem wurde 2001 von der Arbeitsgruppe Rauchfuss beschrieben, die eine elektrochemische Wasserstoffherzeugung aus Protonen mit einem Dieisen(I)-Dithiolat-Komplex als Katalysator nachgewiesen haben.^[19] Inspiriert durch diese Pionierarbeit entstanden seitdem ca. 100 verschiedene Modellsysteme des Typs $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_{6-n}(\text{L})_n]$ mit $\text{L} = \text{CN}, \text{PR}_3, \text{CNR}$ und NHC-Liganden.^[20] Die Protonierung dieser Systeme führt meist zur Bildung von μ -Hydridokomplexen, die im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal zwischen $\delta = -8$ bis -20 ppm liefern und eine starke Blau-Verschiebung der Signale der Carbonylschwingungen im IR-Spektrum von bis 70 cm^{-1} aufweisen.^[13] Allerdings deuten biophysikalische Studien und DFT-Rechnungen darauf hin, dass im Zuge des katalytischen Kreislaufs der FeFe-Hydrogenasen eine terminale Hydridspezies als Zwischenstufe beteiligt ist (vgl. Schema 1.1).^[22, 23] In diesem Zusammenhang beschrieb die Arbeitsgruppe von Rauchfuss ein sehr interessantes Modellsystem (Schema 1.2):^[15] Mittels NMR- und IR-Spektroskopie konnten sie nachweisen, dass durch Protonierung von **1** mit HBF_4 *in situ* die Spezies $[\text{1H}_t]^+$ und $[\text{1H}_N]^+$ in einem Gleichgewicht entstehen. Bei Raumtemperatur isomerisiert diese Mischung innerhalb einiger Minuten zu der μ -Hydridspezies $[\text{1H}_\mu]$. Ferner lässt sich **1** mit einem Überschuss an HBF_4 doppelt protonieren, wodurch die Ammonium-Hydrid-Spezies $[\text{1H}_N\text{H}_t]^{2+}$ entsteht. Sehr eindrucksvoll ist, dass es Rauchfuss *et al.* gelang, diesen Komplex zu isolieren und röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Er stellt damit das erste und bisher einzige Modellsystem dar, dass eine terminale Hydridspezies und eine protonierte Aminfunktion eines Azadithiolatliganden in einer Verbindung vereint. Die Kristallstruktur des Komplexes zeigt einen kurzen Abstand zwischen den Wasserstoffatomen H_N und H_t von $1.88(7)\text{ \AA}$, die auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den beiden Wasserstoffspezies hindeuten.

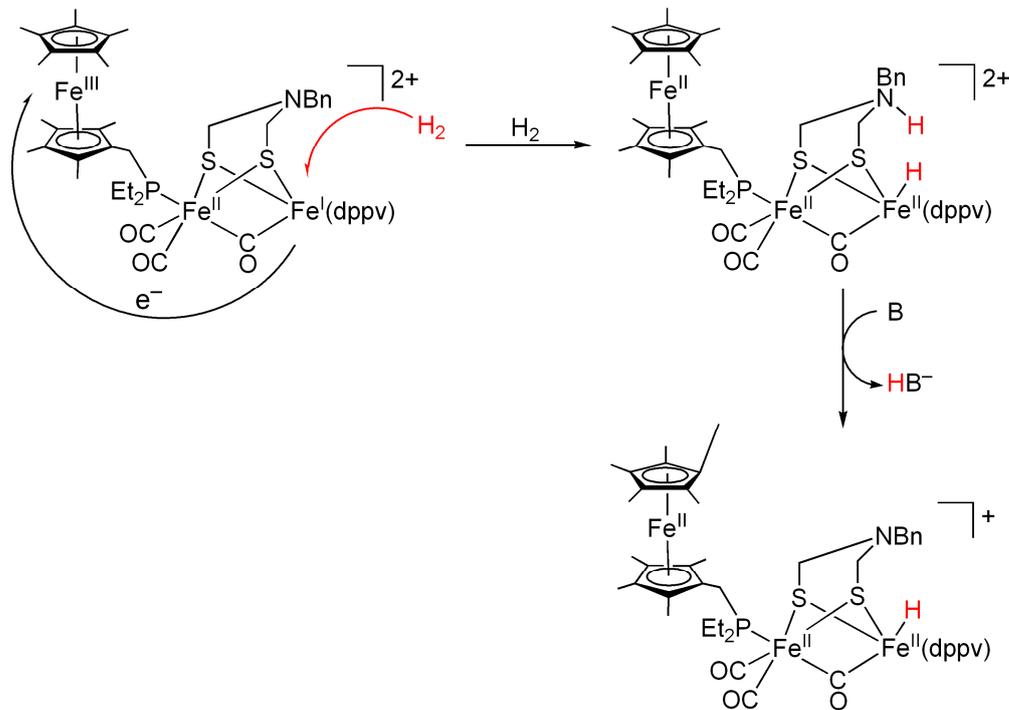


Schema 1.2: Modellverbindungen von Rauchfuss *et al.* und der ermittelte Katalysezyklus der reduktiven Wasserstoffherzeugung aus starken und schwachen Säuren.

Durch elektrochemische Messungen stellten sie fest, dass die einfach protonierte Hydridspezies $[\text{1HTi}]^+$ eine höhere katalytische Aktivität für die reduktive Wasserstoffproduktion zeigt als die entsprechende μ -Hydridspezies $[\text{1H}_\mu]^+$. Eine noch höhere Aktivität bei deutlich milderem Potenzial zeigt die doppelt protonierte Form $[\text{1HNHTi}]^{2+}$. Dadurch wurden die Befunde aus den theoretischen Betrachtungen bezüglich des Katalysezyklus der FeFe-Hydrogenasen experimentell belegt, nach der eine terminale Hydridspezies katalytisch aktiver ist und Teil des Katalysekreislaufs ist. Auch die Existenz eines Azadithiolatliganden als Protonenrelais und zur Verbesserung der katalytischen Aktivität wurde mit diesem System experimentell nachgewiesen. Durch die Modellverbindungen **1** und $[\text{1HNHTi}]^{2+}$ gelang Rauchfuss ein eindrucksvoller Blick in den möglichen Katalysezyklus der FeFe-Hydrogenasen hinsichtlich der reduktiven Wasserstoffproduktion aus Säuren.

In einem weiteren und ebenso eindrucksvollen Artikel stellte die Arbeitsgruppe von Rauchfuss ein ähnliches Modellsystem vor, welches Wasserstoff unter Normalbedingungen und bei einem gekoppelten Elektronentransferprozess heterolytisch spaltet (Schema 1.2).^[24] Das besondere an diesem Modellsystem ist, dass es alle drei Funktionsbereiche der FeFe-

Hydrogenasen beinhaltet (Schema 1.3): ein Redoxsystem für Einelektronenübertragungen, eine basische Aminogruppe als Protonenfänger und einen gemischtvalenten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Kern, wie er im H_{ox} -Zustand der FeFe-Hydrogenase vorkommt und Ausgangspunkt für heterolytische Wasserstoffspaltung ist.^[19, 25] Dieses und das zuvor beschriebene Modellsystem stellen derzeit die genauesten Funktionsmodelle für das aktive Zentrum der FeFe-Hydrogenasen dar.



Schema 1.3: Heterolytische Wasserstoffspaltung mit angekoppeltem Elektronentransfer durch ein Modellsystem nach Rauchfuss *et al.*

Trotz der zahlreichen bekannten Modellsysteme ist die FeFe-Hydrogenase deutlich überlegen hinsichtlich der oxidativen Wasserstoffspaltung bzw. reduktiven Wasserstoffproduktion. Bis auf Ausnahmen bilden die meisten Modellsysteme im Zuge der Protonierung die thermodynamisch stabileren μ -verbrückenden Hydridkomplexe, während gezeigt wurde, dass beim Enzym terminale Hydride die katalytisch aktiven Spezies sind. Weiterhin beinhalten die meisten Modellsysteme anstelle der CN-Liganden meist CO, PR₃, CNR und andere σ -Donoren, wodurch die Basizität der Eisen-Eisen-Bindung und somit auch die Stabilität von terminalen Hydridverbindungen herabgesetzt werden. Ferner ist in den Hydrogenasen ein $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Intermediat Ausgangspunkt des katalytischen Kreislaufs für die reduktive Wasserstofferzeugung (und oxidative Spaltung), während bei den meisten Modellsystemen hinsichtlich der elektrokatalytischen Wasserstofferzeugung aus Protonen eine $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}$ -Spezies die katalytisch aktive Spezies ist.

1.2.2 FeNi-Hydrogenasen

1.2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des aktiven Zentrums

Die FeNi-Hydrogenasen besitzen in ihrem aktiven Zentrum ein Nickel- und ein Eisenatom, die über die Thiolatfunktionen zweier Cysteine verbrückt sind (Abbildung 1.3). Das Eisenzentrum ist zusätzlich von zwei Cyanido- und einem Carbonylliganden umgeben.^[26-29] Das Nickelzentrum ist über zwei weitere Cysteinatreste an die Proteinmatrix des Enzyms gebunden. Das Nickelzentrum liegt im Ni-SI_a-Zustand des aktiven Zentrums in einer verzerrt tetraedrischen S₄-Koordinationsumgebung vor, Eisen ist quadratisch pyramidal koordiniert. Der Brückenligand X und die Fe–Ni-Bindungslänge sind vom Redoxzustand der Hydrogenase abhängig: In der katalytisch aktiven, reduzierten Form ist es entweder ein Hydridoligand oder eine Vakanz,^[30] während die katalytisch inaktiven, oxidierten Formen der FeNi-Hydrogenasen einen Oxido-, Hydroxido- bzw. einen Hydroperoxidoliganden aufweisen. Der Fe–Ni-Abstand liegt je nach Zustand zwischen 2.6 Å (reduzierte, katalytisch-aktive Formen) und 2.9 Å (oxidierte, katalytisch-inaktive Formen).^[30, 31]

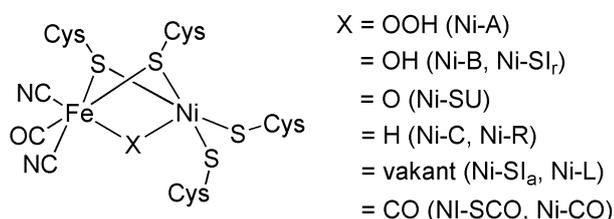
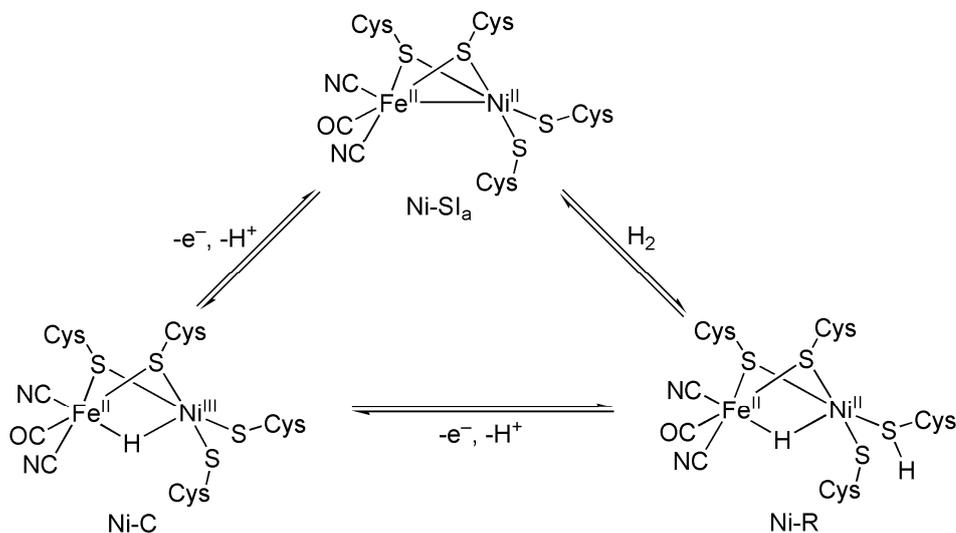


Abbildung 1.3: Das aktive Zentrum der FeNi-Hydrogenase in seinen unterschiedlichen Redox-Zuständen.

Die Bezeichnungen sind auf ESR-Messungen der einzelnen Zustände zurückzuführen.^[30] Nach aerober Isolierung des Enzyms lieferte die ESR-Spektroskopie zwei Signale für je ein Ni^{III}-Zentrum, die als Ni-A und Ni-B bezeichnet wurden und zwei oxidierten, inaktiven Formen der FeNi-Hydrogenasen zuzuordnen sind. Die Reduktion des Ni-B-Zustandes mit H₂ bzw. auf elektrochemischem Wege lieferte ein drittes Signal im ESR-Spektrum, welches die Bezeichnung Ni-C erhielt. Redox-titrationen der ESR-aktiven Formen der FeNi-Hydrogenasen lieferte eine Reihe von Zuständen, die keine Signale im ESR-Spektrum zeigten und das Suffix „S“ für *ESR-silent* erhielten.

Schema 1.4 zeigt einen Überblick über den vermuteten Mechanismus der katalytischen Oxidation von Wasserstoff zu Protonen und Elektronen. An dieser Stelle wird auf die Darstellung des Mechanismus der Aktivierung/Deaktivierung der FeNi-Hydrogenasen

verzichtet; für tiefere Diskussionen sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von Lubitz *et al.*^[32] und Higuchi *et al.*^[33] verwiesen.



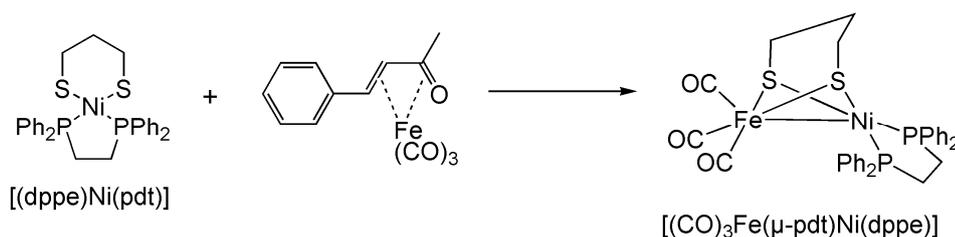
Schema 1.4: Der derzeit vermutete Katalysezyklus der oxidativen Wasserstoffspaltung durch FeNi-Hydrogenasen.

Anhand von ESR-, FTIR- und elektrochemischen Messungen geht man davon aus, dass während des katalytischen Prozesses nur das Nickelzentrum seine Oxidationsstufen ändert und das Eisenzentrum in einem Eisen(II)-low-spin-Zustand verbleibt.^[30, 32] Ausgangspunkt des Katalysezyklus ist die Ni-SI_a-Form der FeNi-Hydrogenase mit einer Fe^{II}Ni^{II}-Paarung. Dieser Zustand zeichnet sich durch eine Vakanz am Metallzentrum aus, an der Wasserstoff binden kann. Die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff liefert die Ni-R-Form, bei der das entstandene Proton am Schwefelatom eines Cysteinatrestes gebunden ist und Hydrid an beide Metallzentren verbrückend koordiniert ist. Nach Abführung eines Elektrons und eines Protons entsteht der ESR-aktive Ni-C-Zustand mit einer gemischt-valenten Fe^{II}Ni^{III}-Paarung und einem verbrückenden Hydridoliganden im aktiven Zentrum. Eine Einelektronenoxidation führt zur Abspaltung des Hydridoliganden in Form eines Protons unter Generierung des Ausgangszustandes Ni-SI_a.

1.2.2.2 Modellsysteme

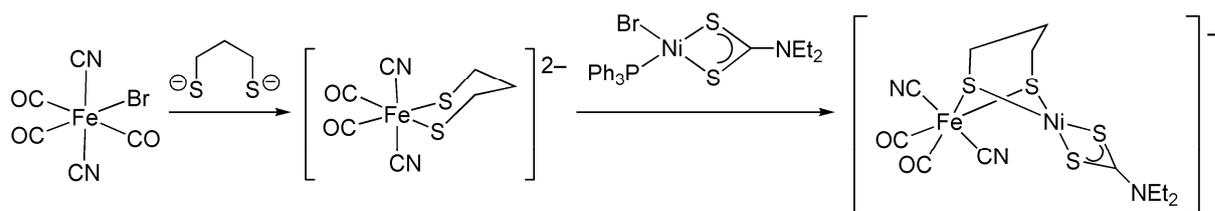
Seit der Strukturaufklärung des aktiven Zentrums der FeNi-Hydrogenase setzte eine intensive Suche nach heterodinuklearen FeNi-Komplexen ein, die als Modellsysteme dienen sollen. Zunächst sah man sich mit dem Problem konfrontiert, dass der Aufbau solcher Systeme

zunächst über eine mononukleare Metall-Thiolat-Zwischenstufe erfolgen muss, Thiolate allerdings zur Bildung von mehrkernigen Metallclustern neigen.^[34] Um die Clusterbildung zu verhindern, wurden zunächst Thiolate in polydentate Ligandensysteme eingebaut.^[35] 2001 zeigten Schröder *et al.*, dass der mononukleare Nickel-Dithiolat-Komplex $[(dppe)Ni(pdt)]$ als eine Vorstufe für den Aufbau von definierten FeNi-Komplexen dienen kann. Auf diesem Weg synthetisierten sie das FeNi-System $[(CO)_3Fe(\mu-pdt)Ni(dppe)]$, welches mit 2.47 Å einen vergleichbaren Fe–Ni-Abstand wie in der reduzierten, aktiven Form der FeNi-Hydrogenase aufweist (Schema 1.5).^[36]



Schema 1.5: Aufbau einer FeNi-Verbindung nach Schröder *et al.*

Tatsumi *et al.* präparierten einen Eisenvorläufer, der ebenfalls mit 1,3-Propandithiolat einen mononuklearen Metallkomplex bildet. Dieser reagiert mit Dithiocarbamat-Nickel(II)-Komplexen zu einem FeNi-System, dessen Fe–Ni- und Fe–S_{pdt}- bzw. Ni–S_{pdt}-Abstände mit denen der oxidierten, inaktiven Form der FeNi-Hydrogenase vergleichbar sind (Schema 1.6).^[37]



Schema 1.6: Synthese eines FeNi-Komplexes nach Tatsumi *et al.*

Die ersten Modellsysteme, die elektrokatalytisch Protonen zu Wasserstoff reduzieren, wurden von Sellmann *et al.*^[38] und Schröder *et al.*^[39] beschrieben (Abbildung 1.4). Allerdings erinnern diese trinuklearen Komplexverbindungen nur noch entfernt an das aktive Zentrum der FeNi-Hydrogenasen.

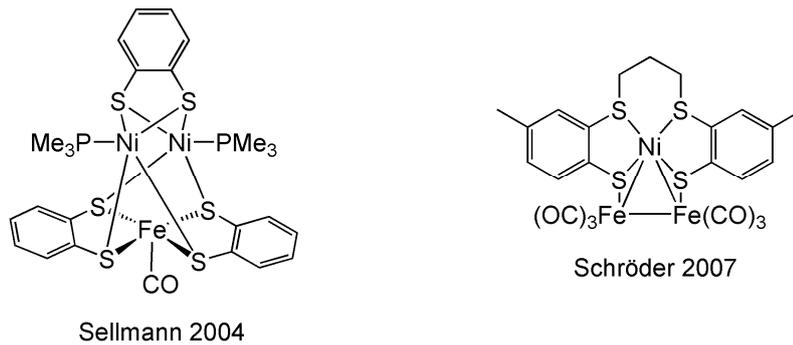
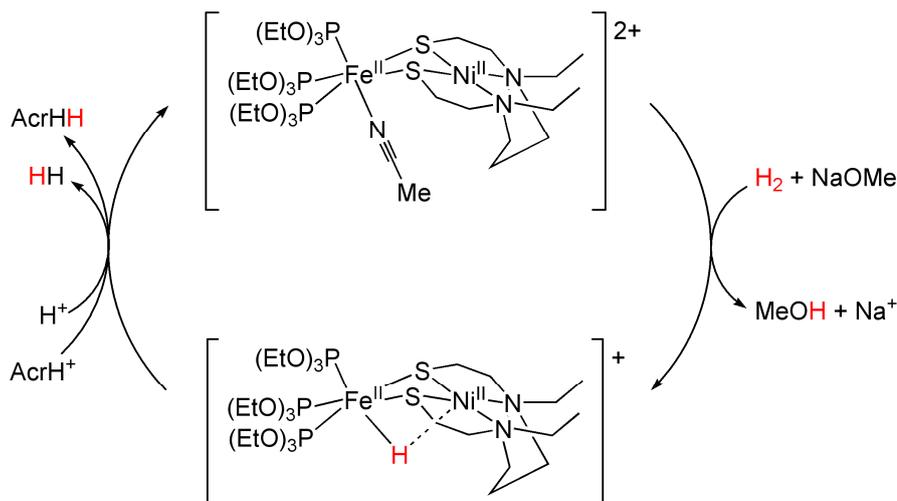


Abbildung 1.4: Die von Sellmann *et al.* (links) und Schröder *et al.* (rechts) vorgestellten Modellsysteme.

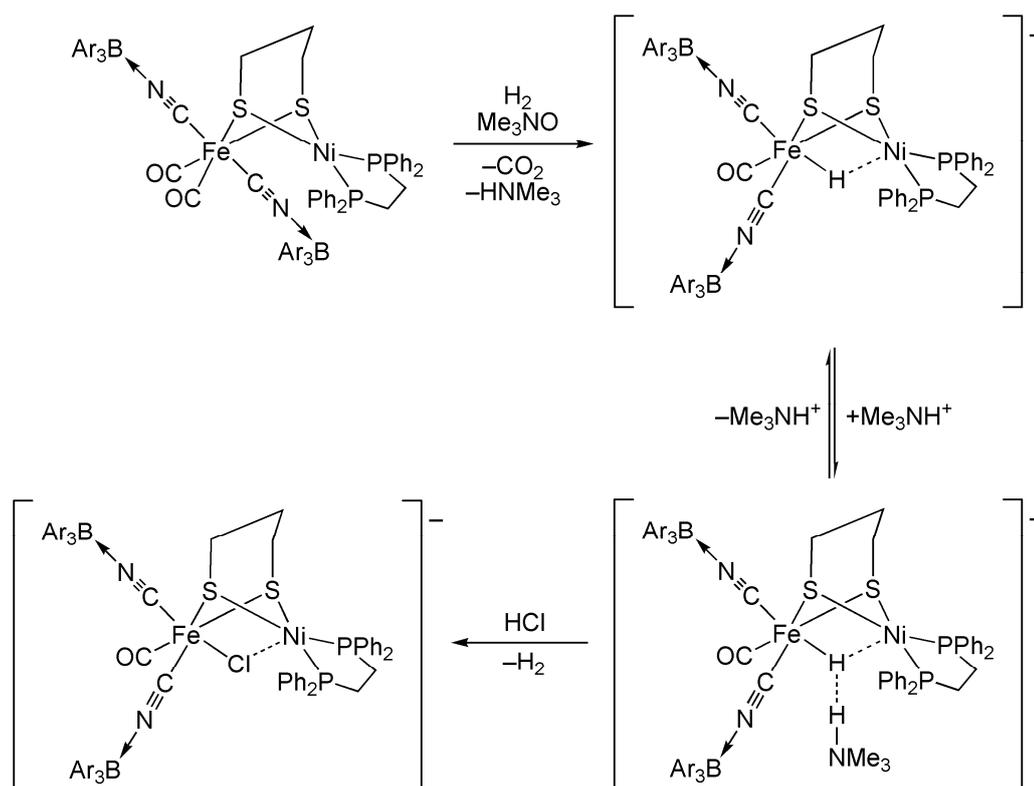
Anfang 2013 präsentierten Ogo *et al.* ein Modellsystem mit einer $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Paarung, das in der Lage ist Wasserstoff heterolytisch mit NaOMe als Protonenfänger unter Normalbedingungen zu spalten und das gebundene Hydridion auf Protonen bzw. 10-Methylacridiniumionen (AcrH^+) als NAD^+ -Modell zu übertragen (Schema 1.7).^[40] Damit gelang es ihnen als ersten, ein sehr gutes Funktionsmodell der FeNi-Hydrogenasen zu präsentieren.



Schema 1.7: Heterolytische Wasserstoffspaltung mit einem FeNi-Modellsystem nach Ogo *et al.*

Ein ebenso interessantes biomimetisches Modellsystem wurde kurze Zeit später von Rauchfuss *et al.* vorgestellt. Sie entwickelten ein 1,3-propandithiolatverbrücktes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -System mit zwei Carbonylliganden und zwei Borangeschützten Cyanidoliganden am Eisenzentrum, die die Wechselwirkungen der Cyanidoliganden des aktiven Zentrums der FeNi-Hydrogenase mit der umgebenden Proteinmatrix simulieren sollen (Schema 1.8).^[41] Der Komplex reagiert aber nicht mit Wasserstoff, da am Eisenzentrum keine freie Koordinationsstelle vorhanden ist. Lassen die Autoren diese Verbindung jedoch mit Me_3NO als Decarbonylierungsreagenz unter einer Wasserstoffatmosphäre reagieren, können sie nach

heterolytischer H_2 -Spaltung den Hydridokomplex isolieren und gemäß Schema 8 nachweisen. Sehr interessant ist, dass NMR-spektroskopisch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Hydridoliganden und dem Proton einer schwachen Säure nachgewiesen werden können. Wird allerdings eine starke Säure wie HCl angeboten, wird Wasserstoff wieder freigesetzt und der entsprechende halogenverbrückte Komplex erhalten.



Schema 1.8: Wasserstoffaktivierung durch ein biomimetisches FeNi-Hydrogenasemodellsystem mit geschützten Cyanidgruppen nach Rauchfuss *et al.*

Trotz der wegweisenden Arbeiten von Ogo *et al.* und Rauchfuss *et al.* ist der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung durch die FeNi-Hydrogenasen bisher nicht lückenlos durch Modellsysteme experimentell belegt. Sowohl bei den Systemen von Rauchfuss als auch von Ogo zeigt die Kristallstruktur der Hydridokomplexe, dass der Hydridoligand stärker an Eisen gebunden ist als an das Nickelzentrum.^[40, 41] Das bedeutet, dass in diesen Modellverbindungen die katalytischen Prozesse hauptsächlich am Eisenzentrum stattfinden. ESR-Experimente an den Enzymen hingegen belegen, dass im Zuge des katalytischen Kreislaufs das Nickelzentrum im aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenasen seine Oxidationsstufe ändert und maßgeblich die chemischen Prozesse bestimmt.^[30] Ferner liegt mit dem Ni-C-Zustand eine Fe^{II}Ni^{III}-Paarung mit verbrückendem Hydridoliganden im aktiven Zentrum vor.^[32] Dieser

Zustand der FeNi-Hydrogenasen konnte bisher nicht durch Modellsysteme nachempfunden werden. Daher sind weitere Studien nötig, um diese Lücken schließen zu können.

1.3 Literatur

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2009**.
- [2] J. Alper, *Science* **2003**, *299*, 1686.
- [3] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21.
- [4] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022
- [5] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
- [6] R. F. Service, *Science* **2007**, *315*, 172.
- [7] R. F. Service, *Science* **2007**, *303*, 29.
- [8] P. M. Vignais, B. Billoud, J. Meyer, *FEMS Microbiolog. Rev.* **2001**, *25*, 455
- [9] R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031.
- [10] W. Lubitz, E. Reijerse, M. van Gastel, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331.
- [11] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13.
- [12] Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernede, V. M. Fernández, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1596.
- [13] N. Wang, M. Wang, L. Chen, L. Sun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059.
- [14] D. Schilter, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2.
- [15] M. E. Carroll, B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *123*, 18843.
- [16] M. Bruschi, G. Zampella, P. Fantucci, L. de Gioia, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1620.
- [17] M. R. Razavet, S. C. Davies, D. L. Hughes, J. E. Barclay, D. J. Evans, S. A. Fairhurst, X. Liu, C. J. Pickett, *Dalton Trans.* **2003**, *4*, 586.
- [18] C. Tard, X. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. de Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L.-S. Wang, G. Sawers, C. J. Pickett, *Nature* **2005**, *433*, 610.
- [19] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9476.
- [20] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [21] S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2340.
- [22] J. C. Fontecilla-Camps, P. Amara, C. Cavazza, Y. Nicolet, A. Volbeda, *Nature* **2009**, *460*, 814.
- [23] M. Bruschi, C. Greco, M. Kaukonen, P. Fantucci, U. Ryde, L. de Gioia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3503.
- [24] J. M. Camara, T. B. Rauchfuss, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 26.

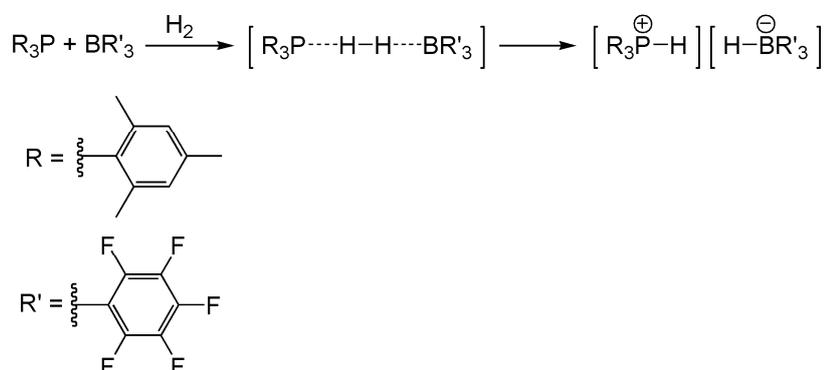
- [25] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273.
- [26] A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernández, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989.
- [27] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580.
- [28] Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, *Structure* **1997**, *5*, 1671.
- [29] Y. Higuchi, H. Ogata, K. Miki, N. Yasuka, T. Yagi, *Structure* **1999**, *7*, 549.
- [30] A. L. de Lacey, V. M. Fernández, M. Rousset, R. Cammack, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304.
- [31] M.-E. Pandelia, H. Ogata, W. Lubitz, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1127.
- [32] H. S. Shafaat, O. Rüdiger, H. Ogata, W. Lubitz, *Biochimica et Biophysica Acta* **2013**, 986.
- [33] T. Yagi, Y. Higuchi, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2013**, *89*, 16.
- [34] T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3386.
- [35] A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 1055.
- [36] W. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schröder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10280.
- [37] Y. Ohki, K. Tatsumi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 973.
- [38] F. Lauterbach, R. Prakash, A. W. Götz, M. Munoz, F. W. Heinemann, U. Nickel, B. A. Hess, D. Sellmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3385.
- [39] A. Perra, E. S. Davies, J. R. Hyde, Q. Wang, J. McMaster, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2006**, 1103.
- [40] S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* **2013**, *339*, 682.
- [41] B. C. Manor, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11895.

2 Eisenkomplexe tripodaler Thiolatliganden als Modellsysteme für FeFe-Hydrogenasen

2.1 Allgemeiner Teil

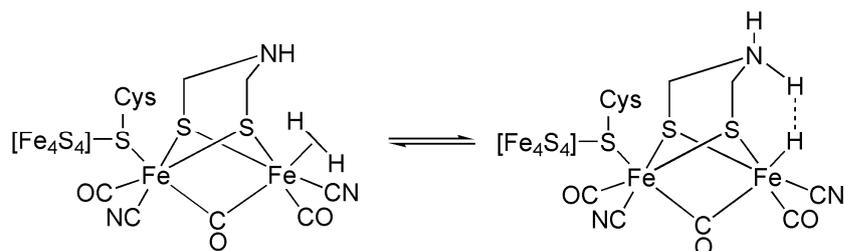
2.1.1 Konzept

Die Arbeitsgruppe um *Stephan* zeigte in einem spektakulären Beispiel, dass die Aktivierung und heterolytische Spaltung von Wasserstoff auch ohne die Anwesenheit metallhaltiger Katalysatoren möglich ist. Ermöglicht wird dies durch sogenannte „Frustrierte Lewis-Paare“ (FLPs).^[1] FLPs sind Mischungen aus sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren und Lewis-Basen, deren sterische Hinderung die klassische Ausbildung von Addukten verhindert. So zeigt eine Mischung aus Tris(perfluorphenyl)boran und Trimesitylphosphan keine Neutralisationsreaktion. Liegt eine Lösung aus beiden Komponenten in einer Wasserstoffatmosphäre vor, kommt es zu einer schnellen und glatten heterolytischen Wasserstoffspaltung nach Schema 2.1:^[1]



Schema 2.1: Heterolytische Wasserstoffspaltung mit frustrierten Lewis-Paaren.

Betrachtet man nun den Katalysezyklus der FeFe-Hydrogenasen, so stellt man fest, dass die Spaltung von Wasserstoff am aktiven Zentrum nach einem ähnlichen Prinzip abläuft (Schema 2.2). In diesem Fall kommt die „Frustration“ allerdings nicht durch sterische Abschirmung, sondern durch die Starrheit des Azadithiolatligandgerüsts zustande, sodass keine koordinative Bindung zwischen dem Aminstickstoffatom und dem distalen Eisenzentrum ausgebildet werden kann.



Schema 2.2: Ausschnitt aus dem Katalysezyklus der FeFe-Hydrogenasen.^[2] Für die heterolytische Wasserstoffspaltung kann ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden wie der bei „frustrierten Lewis-Paaren“.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, das Konzept der FLPs mit einem Modellsystem für FeFe-Hydrogenasen zu vereinen. Dazu soll ein dithiolatverbrücktes FeFe-System mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen aufgebaut werden, wobei die Phosphangruppen die Wasserstoffaktivierung bzw. -bildung unterstützen und somit die katalytische Aktivität verbessern sollen. Wegen der guten synthetischen Zugänglichkeit wurden Diphenylphosphanfunktionen eingesetzt (Abb. 2.1).

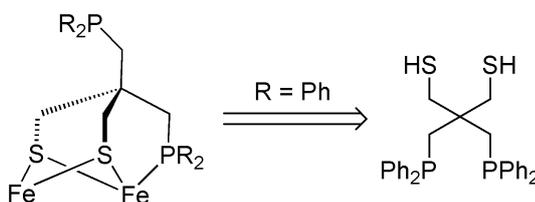
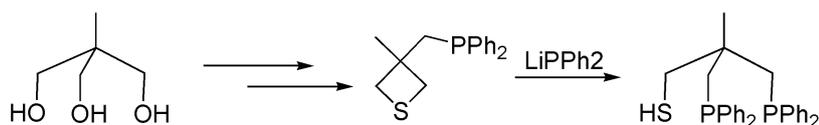


Abbildung 2.1: Konzept für den Aufbau eines neuen Modellsystems für FeFe-Hydrogenasen mit sterisch anspruchsvollen Phosphangruppen.

2.1.2 Synthese der Liganden

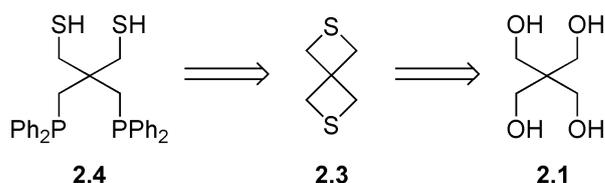
2.1.2.1 2,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.4)

Die Arbeitsgruppe von *G. Huttner* veröffentlichte in den 1990er Jahren die Synthese und das Koordinationsverhalten einer Reihe tripodaler Liganden des Typs $RC(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)$.^[3-6] Dabei stellen X, Y und Z verschiedene S-, P- und O-Donoren dar. Schema 2.3 zeigt repräsentativ die Synthese eines ausgewählten Tripod-Liganden mit einem P_2S -Donormotiv.^[5] Ein Schlüsselschritt ist die nukleophile Öffnung des Thietanringes mit $LiPPh_2$.



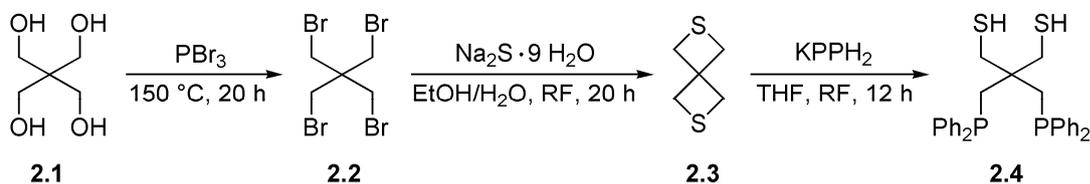
Schema 2.3: Synthese eines tripodalen Liganden mit P_2S -Donormotiv.

Unter Verwendung dieser Synthesestrategie sollte der Zielligand **2.4** ausgehend von 2,6-Dithiaspiro[3.3]heptan **2.3** durch nukleophile Öffnung beider Thietanringe darstellbar sein (Schema 2.4).



Schema 2.4: Retrosynthese der Zielverbindung **2.4**.

Die Spiroverbindung **2.3** ist literaturbekannt und lässt sich aus Pentaerythritol **2.1** im Multigrammaßstab herstellen.^[7-9] Die vollständige Syntheseroute des Liganden **2.4** ist in Schema 2.5 illustriert.



Schema 5: Synthese des Liganden **2.4**.

Zunächst wird Pentaerythritol **2.1** mit PBr_3 zum entsprechenden Tetrabromid **2.2** überführt.^[5] Die Spiroverbindung **2.3** erhält man durch Umsetzung von **2.2** mit $Na_2S \cdot 9H_2O$ in kochendem Ethanol-Wasser-Gemisch ($EtOH : H_2O = 9 : 1$). Der Vergleich der erhaltenen Daten aus 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit publizierten Literaturwerten bestätigt den Erfolg der Reaktion.^[6,7] Der letzte Schritt beinhaltet die nukleophile Öffnung der Thietanringe mit $KPPH_2$. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man Verbindung **2.4** analysenrein als farblosen Feststoff in einer Gesamtausbeute von 17 %.

Die Zusammensetzung wurde durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse belegt. Das ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , RT) zeigt die Signale der vorhandenen Gruppierungen im richtigen Intensitätsverhältnis (Abbildung 2.2). Charakteristisch ist das Triplett der

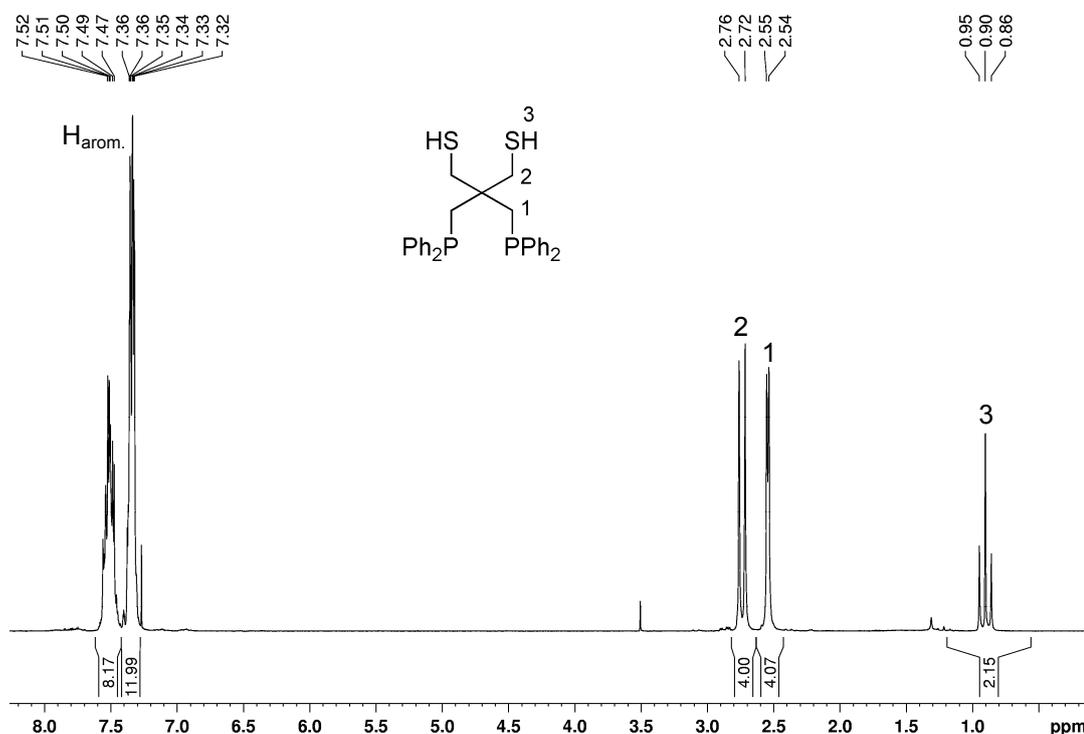


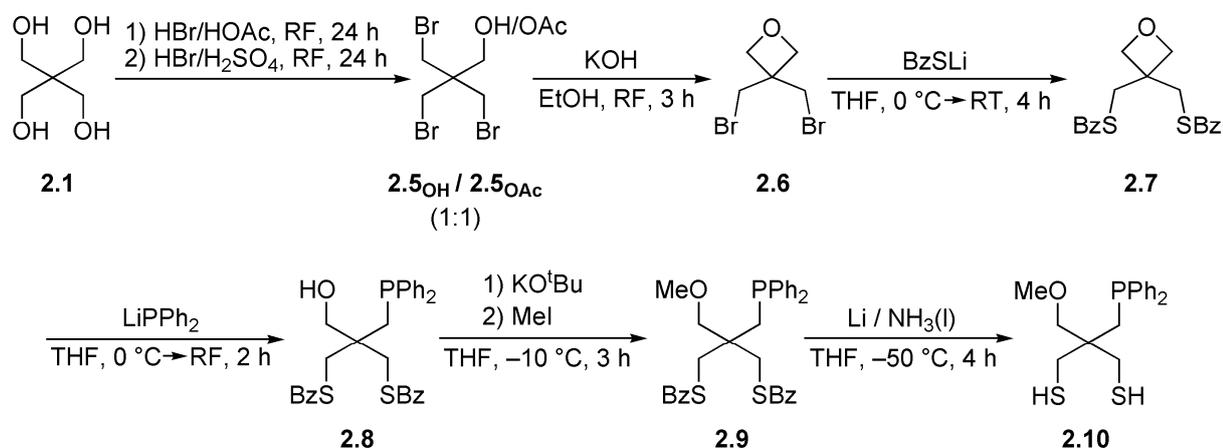
Abbildung 2.2: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 2.4.

Thiofunktion bei $\delta = 0.90$ ppm. Die Resonanz der Protonen der schwefelständigen CH_2 -Gruppe erscheint bei $\delta = 2.74$ ppm. Die Kopplungskonstante zwischen den Thiolprotonen und den Protonen der CH_2 -Gruppe beträgt $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz. Das Signal der phosphanständigen CH_2 -Gruppen taucht im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.54$ ppm auf und spaltet infolge ihrer Kopplung zum Phosphoratom zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{P,H}) = 3.3$ Hz auf. Die aromatischen Protonen geben sich als Multipllett bei $\delta = 7.28$ – 7.60 ppm zu erkennen. Im ^{13}C -Spektrum (50.32 MHz, CDCl_3 , RT) erscheinen die Resonanzen der thiolständigen CH_2 -Gruppen und des quartären Kohlenstoffatoms infolge ihrer Kopplung zum Phosphoratom als Tripletts bei $\delta = 33.7$ ($^3J(\text{C,P}) = 9.9$ Hz, CH_2S) bzw. 43.1 ($^2J(\text{C,P}) = 12.9$ Hz, $\text{C}_{\text{quartär}}$) ppm. Den Kohlenstoffatomen der phosphorständigen CH_2 -Gruppen wird ein Dublett vom Dublett bei $\delta = 36.6$ ($^1J(\text{C,P}) = 19.4$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 11.2$ Hz) zugeordnet. Die aromatischen Kohlenstoffatome liefern im ^{13}C -Spektrum drei Multipletts und ein Singulett im

Bereich von $\delta = 128\text{--}139$ ppm. Die Resonanz der Phosphoratome ist im ^{31}P -NMR-Spektrum (80.MHz, CDCl_3 , RT) als Singulett bei $\delta = -25.9$ ppm zu erkennen.

2.1.2.2 2-(Methoxymethyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.10)

Die Synthese von Verbindung **2.10** ist literaturbekannt^[6] und wurde in leicht modifizierter Form für diese Arbeit verwendet. Die Syntheseroute ist in Schema 2.6 dargestellt.



Schema 2.6: Synthese der Zielverbindung **2.10**.

Die Bromierung von Pentaerythritol **2.1** mit HBr liefert eine 1 : 1-Mischung der Tribromide **2.5_{OH}** und **2.5_{OAc}**. Beide Verbindungen lassen sich als Mischung durch Umsetzung mit KOH in siedendem Ethanol ins Oxetan **2.6** überführen^[10]. Durch nukleophile Substitution der Bromidfunktionen in **2.6** mit Lithiumbenzylthiolat gefolgt von nukleophiler Öffnung des Oxetanrings mit Lithiumdiphenylphosphid erhält man Verbindung **2.8**. Die anschließende Methylierung mit Methyljodid unter basischen Bedingungen führt zu Verbindung **2.9**. Durch reduktive Spaltung der Thioetherfunktionen von **2.9** mit Lithium in flüssigem Ammoniak erhält man schließlich den Zielliganden **2.10**^[6] in einer Gesamtausbeute von 15 %. Die Charakterisierung der Zwischenstufen und der Zielverbindung erfolgte durch Vergleich der erhaltenen NMR-Spektren mit den veröffentlichten Daten und wird hier nicht weiter diskutiert.

2.1.3 Eisenkomplexe von 2.4

2.1.3.1 $[\text{Fe}_3(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})_3]$ (2.11)

In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten über tripodale Liganden des Typs $\text{RC}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ mit verschiedenen Variationen der Donorsätze X, Y und Z und deren Koordinationsverhalten gegenüber Übergangsmetallionen.^[3-6, 11, 12] Verbindung **2.4** hingegen ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Daher wurde zunächst das Koordinationsverhalten an Eisen(II) überprüft.

Als tripodaler Ligand sind für Verbindung **2.4** prinzipiell zwei Möglichkeiten für eine Koordination an Übergangsmetalle denkbar (Abbildung 2.3): Es können zwei Thiolat- und eine Phosphaneinheit an das entsprechende Metall koordinieren (S_2P -Koordination) oder eine Thiolat- und zwei Phosphanfunktionen (SP_2 -Koordination).

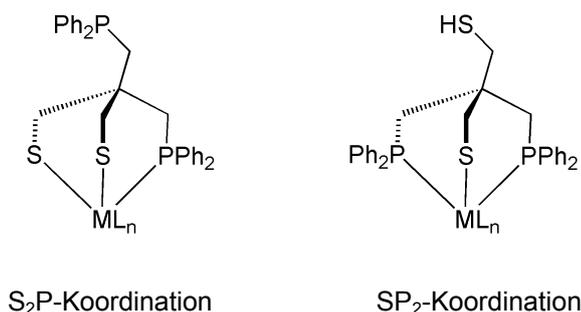
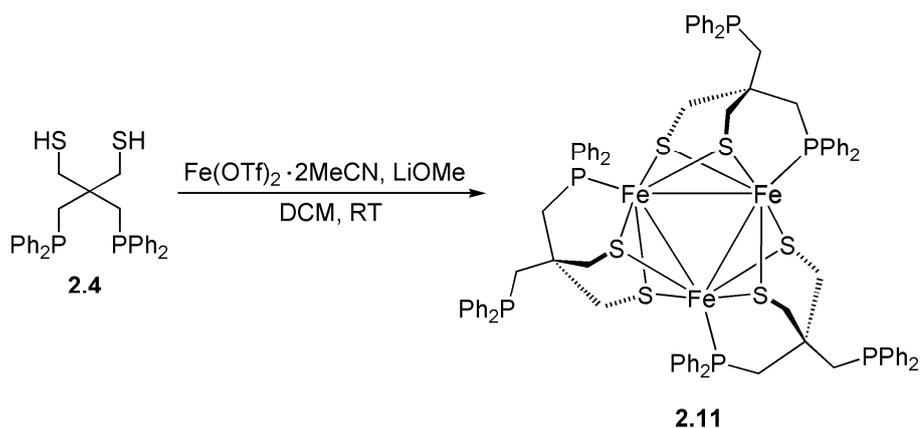


Abbildung 2.3: Denkbare Koordinationsmodi des Liganden **2.4**.

Ferner wird das Koordinationsverhalten von Thiolaten an Übergangsmetallen wesentlich durch ihre Neigung, Metalle verbrückend zu komplexieren, bestimmt.^[13] Daher sind für **2.4** mehrkernige Eisen(II)-Komplexe zu erwarten und eine konkrete Vorhersage dadurch erschwert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzung von **2.4** mit Eisen(II)-Vorläufern vorgestellt.

Die Umsetzung von **2.4** mit $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ und LiOMe in DCM führt zu dem trinuklearen Eisen(II)-Neutralkomplex $[\text{Fe}_3(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})_3]$ **2.11** nach Schema 2.7.

Durch isotherme Etherdiffusion in eine Lösung von **2.11** in Toluol werden Einkristalle erhalten, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet sind. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.4 dargestellt; ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die Elementaranalyse steht im Einklang mit der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur im Festkörper.



Schema 2.7: Darstellung der trinuklearen Eisen(II)-Verbindung $[\text{Fe}_3(\text{2.4}_{-2\text{H}})_3]$ **2.11**.

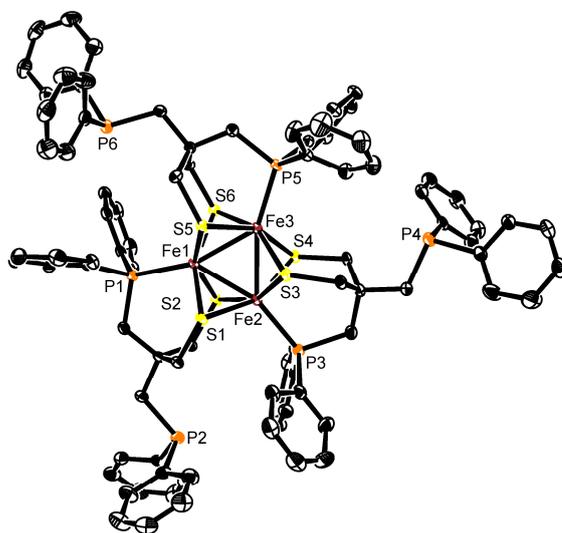


Abbildung 2.4: Kristallstruktur des trinuklearen Eisen(II)-Komplexes **2.11**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung **2.11** kristallisiert lösemittelfrei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Fe_3 -Kern des Metallclusters bildet ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit ungewöhnlich kurzen Fe–Fe-Bindungsabständen zwischen 2.4279(4) und 2.4580(4) Å.^[14] Die Innenwinkel des Fe_3 -Dreiecks liegen zwischen 59.412(12)° und 60.640(13)° (siehe Tabelle 2.1). Die Koordinationssphären der Eisenzentren werden durch drei Ligandeneinheiten in einer S_2P -Koordination abgesättigt. Zwei Thiolatreste pro Ligandeneinheit komplexieren verbrückend zwei Eisenzentren, sodass jedes Eisenzentrum tetragonal von vier Thiolatdonoren umgeben ist. Je ein Phosphoratom pro Ligandeneinheit koordiniert an ein Eisenzentrum, wodurch sich jedes Eisenzentrum in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen S_4P -Koordinationsumgebung

wiederfindet. Die Fe–S- und Fe–P-Bindungsabstände variieren nur leicht und liegen im Durchschnitt bei 2.225(7) Å (Fe–P) und 2.533(7) Å (Fe–S). Ferner ragen die Eisenzentren durch die Fe–Fe-Bindungen um durchschnittlich 0.51 Å aus der jeweiligen tetragonalen S₄-Ebene hinaus.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplexverbindung **2.11**. Bis auf die direkten Fe–Fe-Bindungslängen bzw. Fe–Fe–Fe-Bindungswinkel sind exemplarisch nur die wichtigsten Parameter um das Fe1-Zentrum angegeben. Die entsprechenden Größen für die anderen beiden Eisenzentren weichen von den obigen Werten nur geringfügig ab.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe1–Fe2	2.4580(4)	Fe1–Fe2–Fe3	59.947(13)
Fe2–Fe3	2.4411(5)	Fe2–Fe3–Fe1	60.640(13)
Fe2–Fe3	2.4279(4)	Fe3–Fe1–Fe2	59.412(12)
Fe1–S1	2.2601(7)	S1–Fe1–S2	86.23(2)
Fe1–S2	2.2634(6)	S1–Fe1–S5	88.14(2)
Fe1–S5	2.2715(7)	S1–Fe1–S6	153.33(3)
Fe1–S6	2.2427(7)	S1–Fe1–P1	94.65(2)
Fe1–P1	2.2360(7)	S5–Fe1–P1	113.07(2)
		Fe1–S1–Fe2	65.953(19)
		Fe1–S2–Fe2	66.145(19)

Es sind nur wenige Eisen-Schwefel-Cluster mit derartigen dreiecksförmigen Fe₃-Kernen und vergleichbar kurzen Fe–Fe-Abständen bekannt.^[14-17] Als Beispiel seien die Verbindungen Fe₃(tdt)₃(PR₃)₃ mit R = Et, ⁿBu und tdt = Toluol-1,3-dithiolat erwähnt (Abbildung 2.4). Allerdings bilden in diesen beiden Fällen im Gegensatz zu **2.11** die Fe₃-Kerne jeweils ein gleichschenkliges Dreieck mit einer kurzen Fe–Fe-Bindungslänge (2.380(2) Å für Fe₃(tdt)₃(PⁿBu₃)₃ bzw. 2.4016(13) Å für Fe₃(tdt)₃(PEt)₃) und zwei längeren Fe–Fe-Distanzen (2.493(2) Å, 2.499(2) Å für Fe₃(tdt)₃(PⁿBu₃)₃ bzw. 2.4635(12) Å, 2.4745(12) Å für Fe₃(tdt)₃(PEt)₃).^[14, 16] Die Ursache für dieses unterschiedliche Koordinationsverhalten liegt darin, dass die Toluol-3,4-dithiolatliganden in Fe₃(tdt)₃(PR₃)₃ auf zwei verschiedene Weisen die Metallzentren verbrücken, während die Eisenzentren in **2.11** nur auf eine Art durch den Liganden verbrückt werden (siehe Abbildung 2.5). Derartige Systeme sind hinsichtlich der Modellierung des MoFe-Cofaktors von Nitrogenasen von großem Interesse^[15,17], die in ihrem

aktiven Zentrum einen Eisen-Schwefel-Cluster mit einem Fe_6 -Prisma mit ähnlichen Fe–Fe-Bindungslängen aufweisen.^[18]

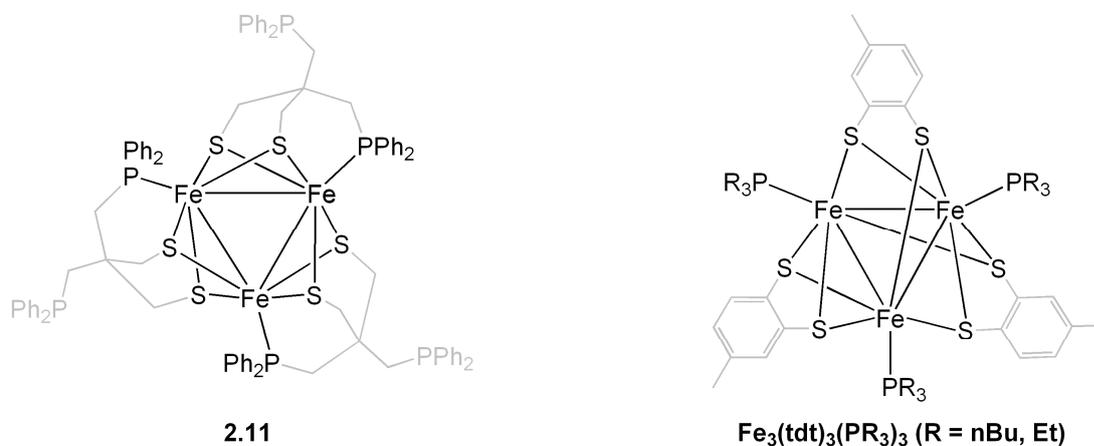


Abbildung 2.5: Vergleich von **2.11** mit $\text{Fe}_3(\text{tdt})_3(\text{PR}_3)_3$. Man beachte, dass die Thiolatfunktionen in $\text{Fe}_3(\text{tdt})_3(\text{PR}_3)_3$ im Gegensatz zu **2.11** die Metallzentren auf zwei unterschiedliche Arten verbrücken.

Verbindung **2.11** zeigt zusätzlich weitgehende strukturelle Ähnlichkeiten mit dem aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenasen (Abbildung 2.6)^[19]. Neben den vergleichbaren Fe–Fe-Abständen werden bei **2.11** benachbarte Eisenzentren durch zwei Thiolatfunktionen verbrückt. Allerdings sind bei den FeFe-Hydrogenasen die Eisenkerne chemisch unterscheidbar (distales und proximales Eisen), während in **2.11** alle Eisen(II)-Ionen dieselbe chemische Umgebung aufweisen. Die Abwesenheit der in den aktiven Zentren der Hydrogenasen gefundenen Carbonyl- und Cyanidoliganden führt zu unterschiedlichen Elektronendichten an den Metallzentren, sodass beide Systeme unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen sollten. Um der Struktur des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen näher zu kommen, wurde Ligand **2.4** mit Eisen(0)-Carbonylen umgesetzt. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

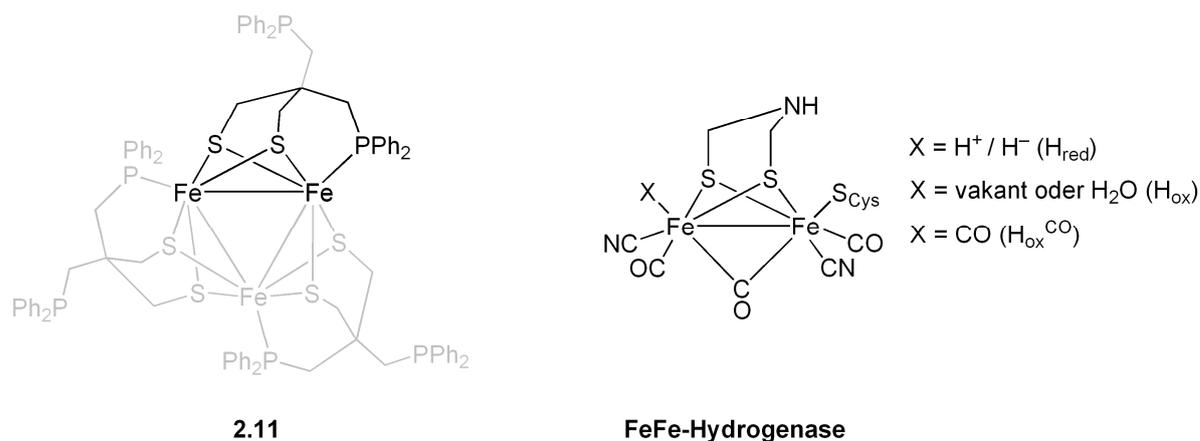
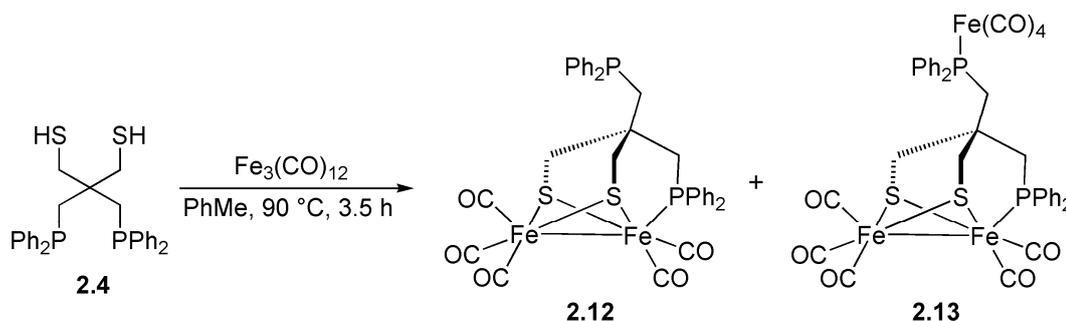


Abbildung 2.6: Vergleich von **2.11** mit dem aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenasen in den verschiedenen Redoxzuständen H_{red} , H_{ox} und $H_{\text{ox}}^{\text{CO}}$.

2.1.3.2 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ (**2.12**) und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ (**2.13**)

Die gängigste Methode für den Aufbau von Modellsystemen für FeFe-Hydrogenasen ist die Reaktion von Thiolen bzw. Propan-1,3-dithiol und seiner Derivate mit Eisen(0)-Carbonylen zu Dieisen-Dithiolat-Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2]$. So gelingt auch die Umsetzung von **2.4** mit einem Äquivalent $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in heißem Toluol.^[12] Allerdings erhält man auf diesem Weg nach säulenchromatographischer Reinigung neben dem gewünschten dinuklearen Eisenkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ **2.12** auch den trinuklearen Eisen-Schwefel-Cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mathbf{2.4}_{-2\text{H}})]$ **2.13**, bei dem die zweite Phosphaneinheit an ein $\text{Fe}^0(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert ist (Schema 2.8). Eine Trennung beider Substanzen durch Chromatographie bzw. fraktionierende Kristallisation blieb bislang erfolglos. Die Gesamtausbeute beträgt 21 %.



Schema 2.8: Darstellung der Eisen-Schwefel-Cluster **2.12** und **2.13**. Die beiden Komplexe entstehen im Verhältnis 2,5 : 1 (**2.12** : **2.13**).

Die erhaltenen Daten der ^{31}P -NMR-Spektroskopie (80.95 MHz, CD_2Cl_2 , RT) und Schwingungsspektroskopie (KBr-Pressling) sowie Massenspektrometrie (EI, 70 eV), Kristallstrukturanalytik und Elementaranalyse stehen im Einklang mit der Bildung eines binären Substanzgemisches aus **2.12** und **2.13** im Verhältnis 2.5 : 1 (**2.12** : **2.13**). Das Massenspektrum der Produkte zeigt bei $m/z = 922$ den Molekülionenpeak von **2.13** mit einer sehr schwachen Intensität von 0.17 %. Besser zu erkennen ist das Signal des Molekülions für **2.12** bzw. für $[\mathbf{2.13}\text{-Fe}(\text{CO})_4]^+$ bei $m/z = 754$ (4.96 %). Ferner sind auch Signale für die entstehenden Spezies nach sukzessiven Carbonylabspaltungen von **2.12** und **2.13** zu erkennen (vgl. Kap. 2.3.2.11). Im ^{31}P -Spektrum sind die Resonanzen der beiden eisenkoordinierten Phosphaneinheiten von **2.13** als Singulett bei $\delta = 54.15$ bzw. 53.33 ppm im Verhältnis 1 : 1 erkennbar (Abbildung 2.7). Die Resonanz der unkoordinierten Phosphangruppe von **2.12** zeigt sich im ^{31}P -Spektrum als Singulett bei $\delta = -32.05$ ppm. Das Singulett bei $\delta = 52.64$ ppm ist dem eisenkoordinierten Phosphoratom von **2.12** zuzuordnen. Die Signale haben die korrekte Integralstufenhöhe für ein 2.5 : 1-Substanzgemisch von **2.12** und **2.13**. Verbrennungsanalytische Untersuchungen unterstützen diese Zusammensetzung. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches (200 MHz, CD_2Cl_2 , RT) zeigt schlecht aufgelöste und verbreiterte Signale für die CH_2 -Gruppierungen. Die Integralstufenhöhen der Resonanzen für die aromatischen und aliphatischen Protonen von **2.12** und **2.13** stehen in einem korrekten Verhältnis zueinander.

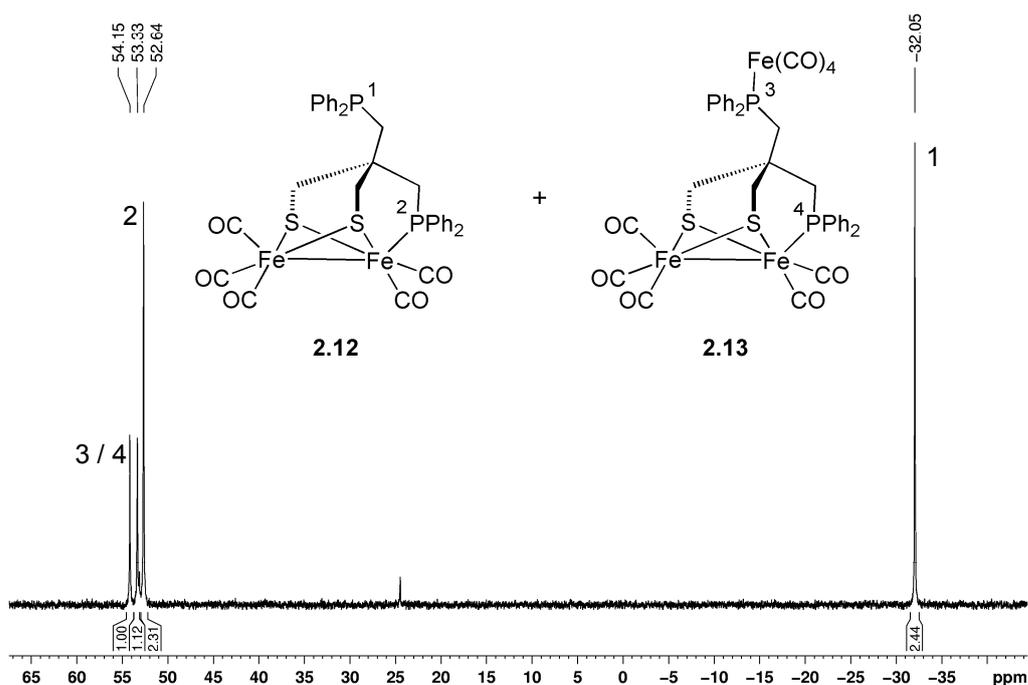


Abbildung 2.7: ^{31}P -NMR-Spektrum (80.95 MHz, CD_2Cl_2 , RT) des Substanzgemisches von **2.12** und **2.13**.

Die Gruppentheorie sagt für ein Gemisch von **2.12** und **2.13** insgesamt 13 IR-aktive Carbonyl-Valenzschwingungen voraus (2×5 Banden für die C_s -symmetrischen $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_5]$ -Fragmente von **2.12** und **2.13** plus 3 Banden für das C_{3v} -symmetrische $[(\text{CO})_4\text{FeP}]$ -Fragment von **2.13**).^[20] Allerdings überlagern sich die Signale der Carbonylschwingungen im IR-Spektrum derart, dass nur vier breite Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen bei 2042, 1979, 1953 und 1929 cm^{-1} aufgelöst werden können.

Trotz der misslungenen Versuche, beide Substanzen voneinander zu trennen, gelang es durch eine Reihe von Kristallisationsversuchen mittels langsamer Pentandiffusion in Toluollösungen, Einkristalle von beiden Komplexspezies zu erhalten. Die Festkörperstrukturen von **2.12** und **2.13** sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

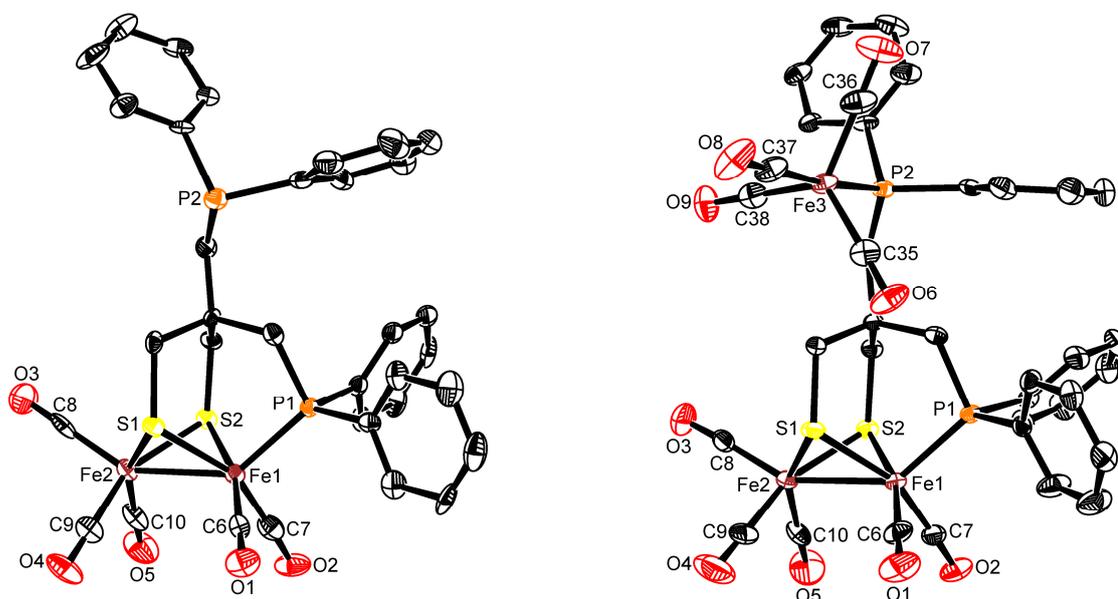


Abbildung 2.8: Kristallstrukturen der Eisen-Schwefel-Cluster **2.12** (links) und **2.13** (rechts). Wasserstoffatome und eingelagertes Lösemittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Komplexverbindung **2.12** kristallisiert lösemittelfrei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Verbindung **2.13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem fehlgeordneten Toluolmolekül pro asymmetrische Einheit. Im Gegensatz zu Verbindung **2.12** weist Komplex **2.13** eine zusätzliche Koordination des Phosphoratoms P2 an ein Fe(0)-Zentrum auf, bei der das Eisenatom Fe3 trigonal-bipyramidal durch P2 und die 4 Carbonylliganden koordiniert ist. Drei Carbonylliganden bilden dabei die trigonale Grundfläche um Fe3. Die axialen Positionen

werden durch einen zusätzlichen Carbonylliganden und durch P2 besetzt. In beiden Verbindungen **2.12** und **2.13** koordinieren die Thiolatfunktionen des Liganden verbrückend an die zwei Eisen(I)-Zentren Fe1 und Fe2. Die Koordinationsgeometrie für Fe1 und Fe2 entspricht jeweils einer quadratischen Pyramide, wobei die Schwefelatome S1 und S2 und zwei Kohlenstoffatome (C6 und C7 bei Fe1 bzw. C9 und C10 bei Fe2) die quadratische Grundfläche bilden. Die apikale Position wird jeweils durch das Phosphoratom P1 (für Fe1) bzw. durch das Kohlenstoffatom C8 eines weiteren Carbonylliganden (für Fe2) besetzt. Die Eisen(I)-Zentren beider Komplexverbindungen zeichnen sich zusätzlich durch eine direkte Fe–Fe-Bindung mit Bindungslängen von 2.5248(11) Å bei **2.12** bzw. 2.5134(8) bei **2.13** aus (Tabelle 2.2). Durch die Bildung der Fe–Fe-Bindung sind in beiden Komplexen die Eisenzentren etwas aus den quadratischen Grundflächen in Richtung der apikalen Liganden verschoben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **2.12** und **2.13** sind in Tabelle 2.2 aufgeführt und unterscheiden sich kaum voneinander. Auch gegenüber ähnlichen beschriebenen Eisen-Schwefel-Clustern des Typs $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x]$ treten keine strukturellen Besonderheiten auf.^[12, 19, 21, 22]

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexverbindungen **2.12** und **2.13**.

	Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °		
	2.12	2.13		2.12	2.13
Fe1–Fe2	2.5248(11)	2.5134(8)	S1–Fe1–S2	85.16(5)	84.96(4)
Fe1–S1	2.2694(15)	2.2658(11)	P1–Fe1–S1	99.67(5)	98.57(5)
Fe1–S2	2.2411(15)	2.2399(11)	P1–Fe1–S2	89.78(5)	92.33(4)
Fe1–P1	2.1995(15)	2.1872(14)	P1–Fe1–C6	102.77(16)	101.55(17)
Fe1–C6	1.777(6)	1.768(5)	P1–Fe1–C7	103.21(18)	102.47(16)
Fe1–C7	1.761(6)	1.766(5)	C6–Fe1–S1	87.31(18)	87.18(13)
Fe2–S1	2.2613(14)	2.2568(13)	C7–Fe1–S1	157.03(18)	158.62(16)
Fe2–S2	2.2611(14)	2.2631(13)	S1–Fe2–S2	84.88(5)	84.64(5)
Fe2–C8	1.790(7)	1.795(5)	C8–Fe2–S1	102.40(18)	108.33(15)
Fe2–C9	1.803(6)	1.786(6)	C8–Fe2–S2	103.85(17)	102.87(15)
Fe2–C10	1.795(7)	1.771(6)	C8–Fe2–C9	101.1(3)	97.9(2)
			C8–Fe2–C10	101.1(3)	98.5(2)
			C9–Fe2–S1	86.77(17)	86.50(16)
			C10–Fe2–S1	156.3(2)	153.05(15)

Beide Verbindungen geben sehr gut die strukturellen Parameter des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen wieder (vgl. Abbildung 2.9 und Tabelle 2.3)^[23]. Es werden zwei Eisenzentren verbrückend durch zwei Thiolatfunktionen koordiniert. Durch die Koordination der Phosphangruppe an eines der beiden Eisen(I)-Zentren wird weiterhin die Unterscheidung zwischen dem distalen und proximalen Eisen im Enzym simuliert, wobei in den Hydrogenasen eine Bindung über das Thiolat eines Cysteinatrestes an das distale Eisen erfolgt. Verbindung **2.12** besitzt mit seiner freien Phosphangruppe ein zusätzliches basisches Zentrum, das die biologische Funktion der Amineinheit des Azadithiolatliganden der FeFe-Hydrogenasen imitieren könnte^[24-26].

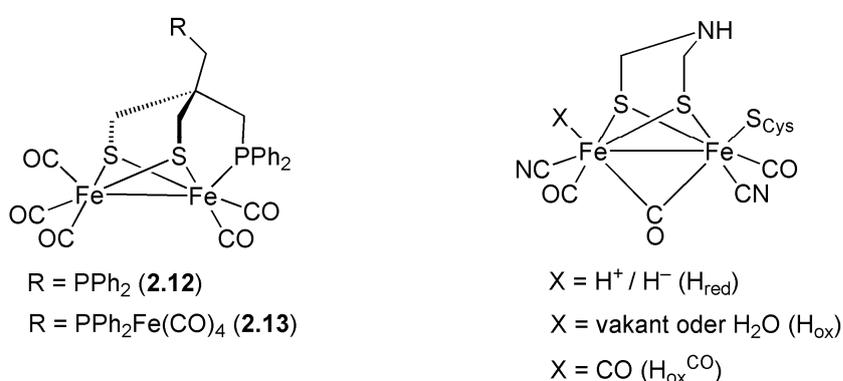


Abbildung 2.9: Qualitativer Vergleich der Strukturen von **2.12** und **2.13** (links) mit dem aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenasen (rechts).

Tabelle 2.3: Vergleich wichtiger Bindungsabstände der Modellverbindungen **2.12** und **2.13** mit dem aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenase von *D. desulfuricans*.^[23] ^a gemittelte Werte.

	2.12	2.13	<i>D. desulfuricans</i>
d (Fe–Fe)	2.5248(11)	2.5134(8)	2.6
d (Fe–S) ^a	2.2582(15)	2.2564(13)	2.3
d (Fe–P)	2.1995(15)	2.1872(14)	2.5 (für d (Fe–S _{Cys}))

Auch quantitativ sind einige molekulare Dimensionen von **2.12** bzw. **2.13** mit denen der FeFe-Hydrogenasen vergleichbar (Tabelle 2.3).^[23] Beispielsweise weicht der ermittelte Fe–Fe-Abstand der Komplexverbindungen **2.12** (2.5248(11) Å) und **2.13** (2.5134(8) Å) nur wenig von dem entsprechenden Wert (2.6 Å) im aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenase von *Desulfovibrio desulfuricans* ab. Ebenso stimmt der mittlere Fe–S-Abstand gut überein. Die Fe–P-Bindungslänge in **2.12** und **2.13** hingegen ist mit ca. 2.2 Å etwas kürzer als die

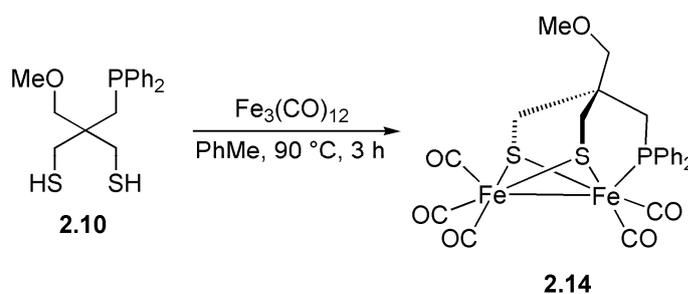
entsprechende Fe–S_{cys}-Distanz zwischen dem proximalen Eisen- und dem Cysteinat-Schwefelatom, für die ein Wert von 2.5 Å ermittelt wurde.

Wie oben erwähnt modellieren **2.12** und **2.13** sehr gut die Struktureigenschaften des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen. Allerdings verhinderten die Schwierigkeiten der Trennung dieser beiden Komplexe eine eingehende Untersuchung hinsichtlich der Funktionsmodellierung. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde die freie Diphenylphosphan-Gruppe in **2.12** formal gegen eine Methoxy-Einheit substituiert, mit der eine zusätzliche Koordination an ein weiteres Eisenzentrum verhindert wird (siehe Kap. 2.1.2). Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

2.1.4 Eisenkomplexe von **2.10**

2.1.4.1 [Fe₂(CO)₅(**2.10**-_{2H})] (**2.14**)

Die Reaktion des Liganden **2.10** mit einem Äquivalent Fe₃(CO)₁₂ in heißem Toluol führt nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung zu dem gewünschten Eisencluster **2.14** mit einer Ausbeute von 24 % (Schema 2.9).^[12] Wie erwartet wird die Bildung eines zu Verbindung **2.13** analogen trinuklearen Nebenprodukts nicht beobachtet.



Schema 2.9: Synthese des dinuklearen Eisenkomplexes **2.14**.

Die Komplexverbindung **2.14** wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Alle Daten stehen im Einklang mit der Zusammensetzung des erhaltenen Materials. Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, RT) zeigt die vorhandenen Gruppierungen im richtigen Intensitätsverhältnis (Abbildung 2.10). Sehr charakteristisch sind die Resonanzen der diastereotopen Protonen der CH₂S-Gruppe, die im Spektrum als zwei Dubletts bei δ = 2.25 ppm und δ = 1.63 ppm auftauchen. Die Kopplungskonstante der geminalen Protonen beträgt ²J(H,H) = 13.4 Hz. Das

Signal der Protonen des CH₂P-Fragments erscheint infolge der Kopplung zum Phosphoratom ebenfalls als ein Dublett bei $\delta = 1.93$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz. Die beiden Singulets sind den Protonenresonanzen der Methylgruppe ($\delta = 3.26$ ppm) sowie der CH₂O-Gruppierung ($\delta = 2.93$ ppm) zuzuordnen. Die aromatischen Protonen geben sich als Multipllett in einem Bereich von 7.34–7.84 ppm zu erkennen.

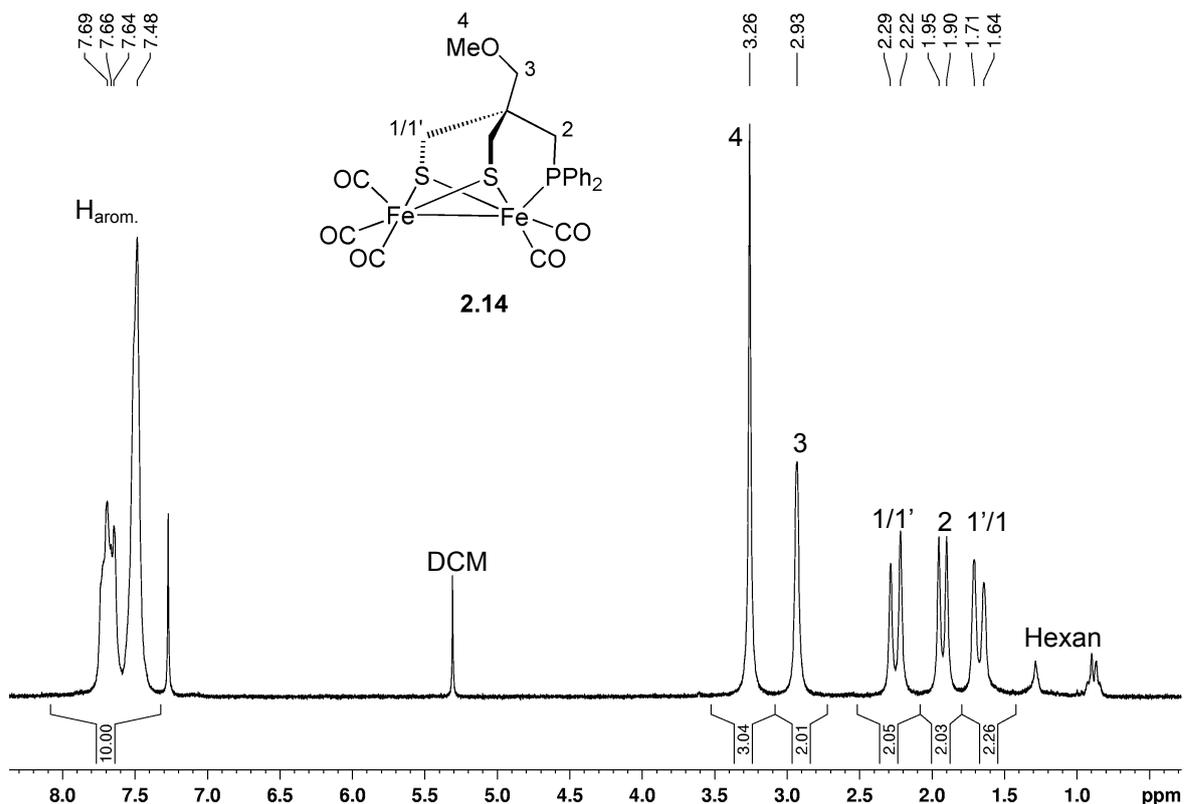


Abbildung 2.10: ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, RT) von Komplexverbindung 2.14.

Für die Carbonylliganden sind im ¹³C-Spektrum (50.32 MHz, CDCl₃, RT) zwei Signale zu beobachten: Durch die Kopplung zum Phosphoratom erscheinen für die (CO)₂FeP-Einheit die Resonanzen der Kohlenstoffatome als ein Dublett bei $\delta = 213.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J(\text{P,C}) = 7.4$ Hz. Die Signale der Carbonylliganden des (CO)₃Fe-Fragments geben sich als Singulett bei $\delta = 209.5$ ppm zu erkennen. Bis auf das Signal des Methyl-Kohlenstoffatoms spalten die restlichen Kohlenstoffresonanzen infolge der Kopplung zum Phosphoratom zu Dubletts auf (vgl. Kap. 2.3.2.12). Im ³¹P-Spektrum (80.95 MHz, CDCl₃, RT) ist ein Singulett für das koordinierte Phosphoratom bei $\delta = 53.95$ ppm zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen intensiven Banden der Carbonyl-

Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von 1900–2050 cm^{-1} (Abbildung 2.11). Die Zahl der beobachteten Banden für die Carbonylschwingungen stimmt mit der aus gruppentheoretischen Überlegungen für das C_5 -symmetrische $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_5]$ -Fragment vorhergesagten überein.^[20] Die Daten aus verbrennungsanalytischen Untersuchungen entsprechen den theoretischen Werten.

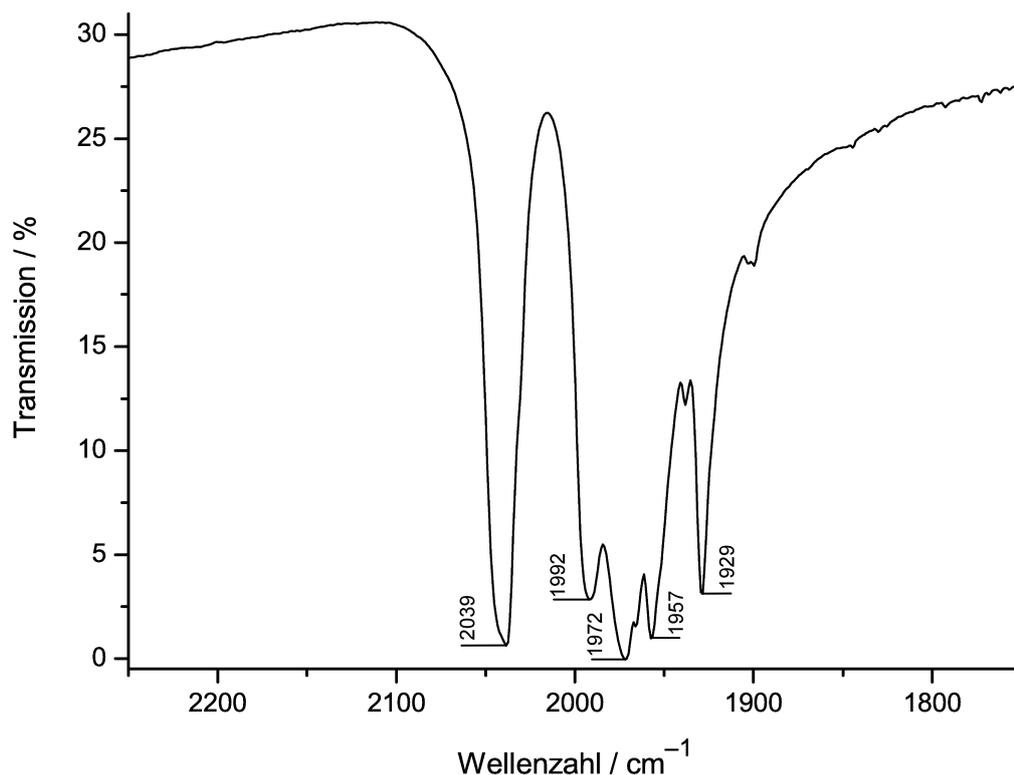


Abbildung 2.11: Ausschnitt des IR-Spektrums von Komplex **2.14**. Es ist der für die Carbonylschwingungen relevante Bereich abgebildet.

Durch Übersichten einer DCM-Lösung von **2.14** mit Hexan werden für die Röntgenstrukturanalytik geeignete Einkristalle erhalten. Die Struktur des Festkörpers von **2.14** ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

Komplex **2.14** kristallisiert lösemittelfrei in der chiralen Raumgruppe $P2_1$. Gegenüber den Verbindungen **2.12** und **2.13** treten keine strukturellen Besonderheiten auf. Sowohl Bindungslängen als auch -winkel unterscheiden sich von den besagten Verbindungen nur wenig und stellt ebenso ein gutes Strukturmodell für FeFe-Hydrogenasen dar. Auf eine ausführliche Diskussion wird hier verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.4 im nachfolgenden Kapitel aufgelistet.

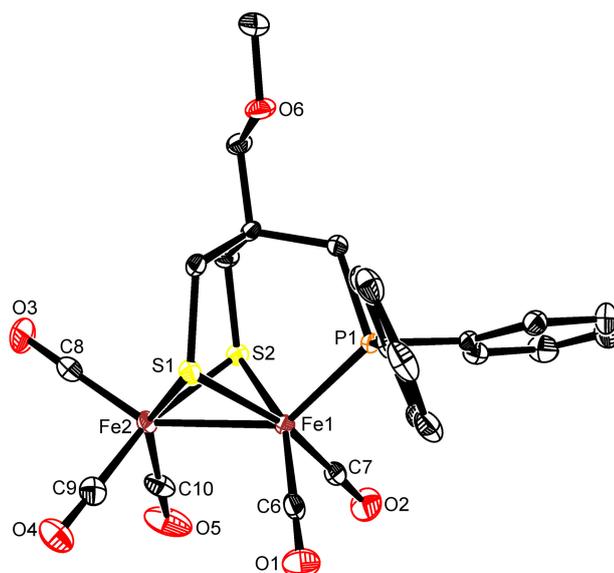
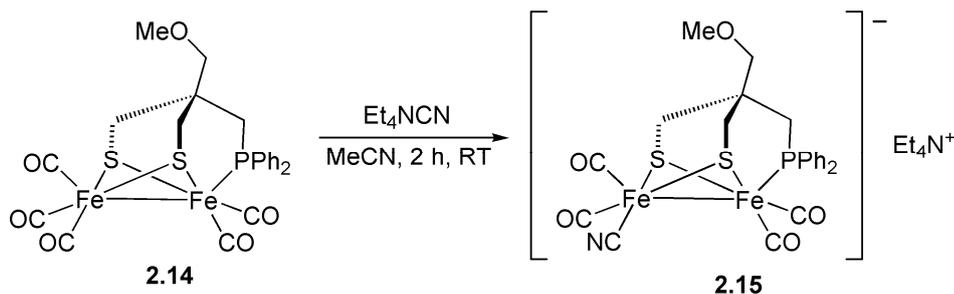


Abbildung 2.12: Kristallstruktur von Komplexverbindung **2.12**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

2.1.4.2 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})(\mathbf{2.10}_{-2\text{H}})]^- (\text{Et}_4\text{N}^+)$ (**2.15**)

Im vorangegangenen Kapitel wurde erwähnt, dass der Eisen-Schwefel-Cluster **2.14** wichtige Strukturparameter des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen sehr gut wiedergibt. Allerdings ist am proximalen und distalen Eisenatom im aktiven Zentrum des Enzyms neben den Carbonylliganden je ein Cyanidoligand gebunden. Um dieser Struktur näher zu kommen, wurde untersucht, ob sich ein oder mehrere Carbonylliganden durch Cyanidanionen austauschen lassen.

Lässt man den Dieisenkomplex **2.14** mit einem Äquivalent Et_4NCN in Acetonitril zwei Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren reagieren, so erhält man nach Aufarbeitung den entsprechenden Eisen-Schwefel-Cluster **2.15**, bei dem ein Carbonylligand am distalen Eisenzentrum durch einen Cyanidoliganden substituiert ist (Schema 2.10).



Schema 2.10: Carbonyl-Cyanid-Austausch an **2.14** mit Et_4NCN .

Die Struktur von Verbindung **2.15** ist durch die erhaltenen Daten aus NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Schwingungsspektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_3OD , RT, Abbildung 2.13) zeigt keine Besonderheiten gegenüber dem Spektrum von Verbindung **2.14**. Neu hinzugekommen sind die Signale des Et_4N -Kations: Die CH_3 -Gruppe erscheint als breites Triplet bei $\delta = 1.31$ ppm, während das Signal der CH_2 -Gruppe durch Überlagerung mit der Resonanz der Methylgruppe des Komplexanions ein Multipllett bei $\delta = 3.11\text{--}3.50$ ppm bildet. Die Signale der diastereotoperen Protonen der CH_2S -Gruppe rücken ein wenig näher zusammen und bilden zwei Dubletts bei $\delta = 2.03$ ppm und $\delta = 1.71$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt $^2J(\text{H,H}) = 12.9$ Hz. Das Dublett bei $\delta = 1.91$ ppm ist der Resonanz der CH_2P -Gruppe zuzuordnen.

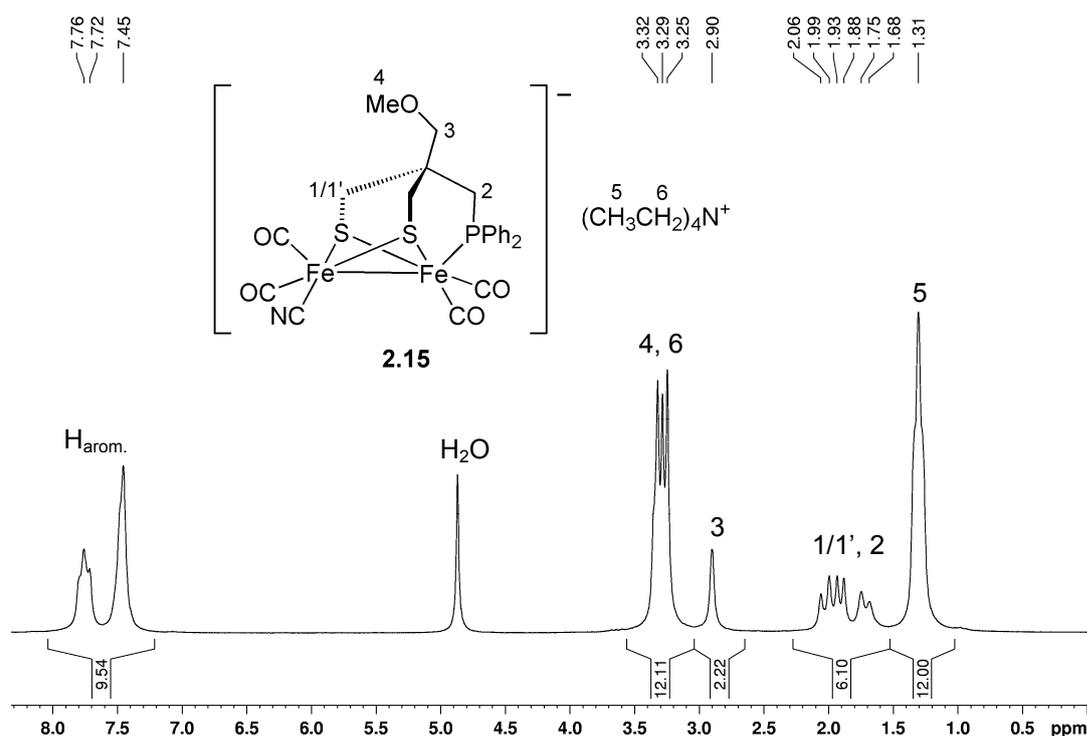


Abbildung 2.13: ^1H -NMR-Spektrum von Komplexverbindung **2.15**.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie (50.32 MHz, CD_3OD , RT) bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Carbonylgruppen und der Cyanidoligand nicht detektiert werden konnten. Vermutlich ist die Relaxationszeit der entsprechenden ^{13}C -Kerne so groß, dass sie durch das eingestrahlte Magnetfeld übersättigt waren und somit keine Signale zeigen. Dieses Problem konnte auch nicht durch Vergrößerung des *pulse delay* und Verlängerung der Messzeit behoben werden.

Auch bei höheren Feldstärken (100.64 MHz) konnten die Resonanzen der Carbonyl- und Cyanid-Kohlenstoffkerne nicht detektiert werden. Sehr aussagekräftig hingegen sind die aus der IR-Spektroskopie erhaltenen Daten (KBr-Presslinge). Abbildung 2.14 zeigt vergleichend einen für Carbonyl- und Cyanidschwingungen relevanten Ausschnitt der IR-Spektren von **2.14** (oben) und **2.15** (unten). Im Vergleich zum Spektrum von **2.14** ist im Schwingungsspektrum von Komplex **2.15** die Bande der Carbonylschwingung bei 2039 cm^{-1} verschwunden. Stattdessen erscheint eine neue Bande bei 2079 cm^{-1} für die Valenzschwingung des neu eingeführten Cyanidoliganden. Eine schwingungsspektroskopische Vergleichsmessung zeigt die CN-Valenzschwingungsbande von Et_4NCN bei 2051 cm^{-1} . Die unterschiedlichen Lagen beider CN-Schwingungsbanden in den Spektren von **2.15** und Et_4NCN untermauert die Befunde eines erfolgreichen Carbonyl-Cyanid-Austauschs.

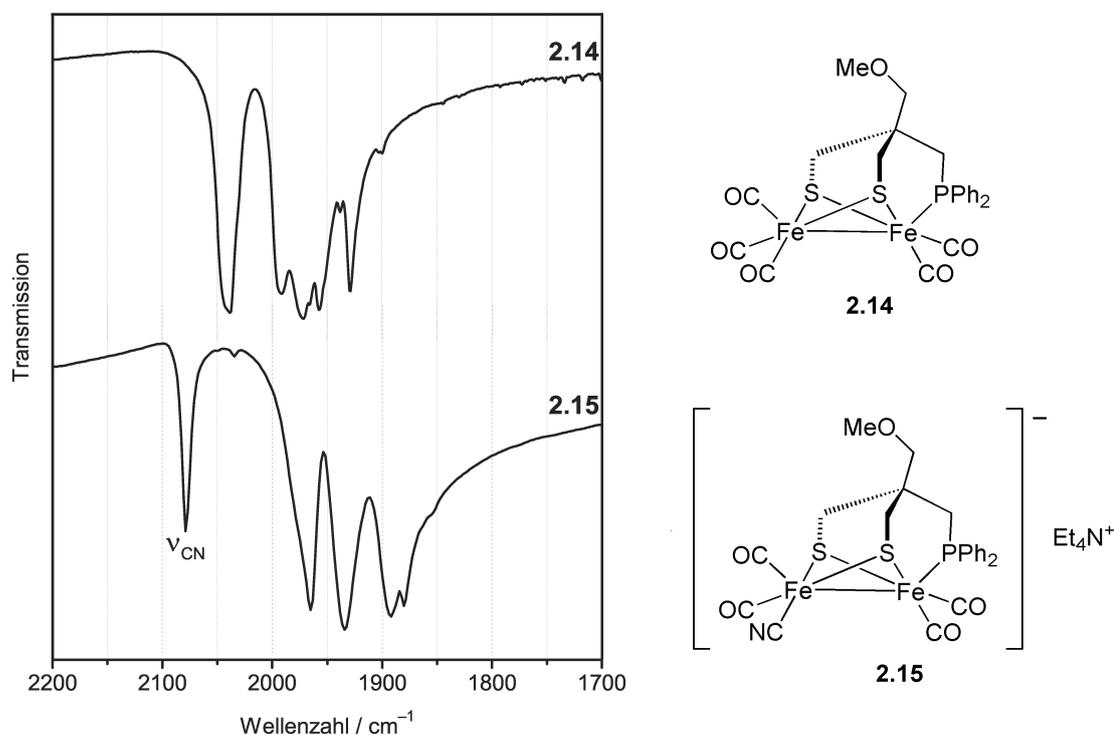


Abbildung 2.14: Vergleich eines Ausschnittes der Schwingungsspektren der Komplexverbindungen **2.14** und **2.15** (links). Zur besseren Übersicht sind die zu **2.14** und **2.15** gehörenden Strukturen rechts abgebildet.

Durch Diethyletherdiffusion in eine Acetonitrillösung von **2.15** werden für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignete Einkristalle erhalten. Die Festkörperstruktur des Komplexanions von **2.15** ist vergleichend mit der Struktur von **2.14** in Abbildung 2.15 dargestellt; Tabelle 2.4 gibt einen Vergleich wichtiger Bindungslängen und -winkel von **2.14** und **2.15** wieder. Verbindung **2.15** kristallisiert lösemittelfrei in der Raumgruppe $P2_1$.

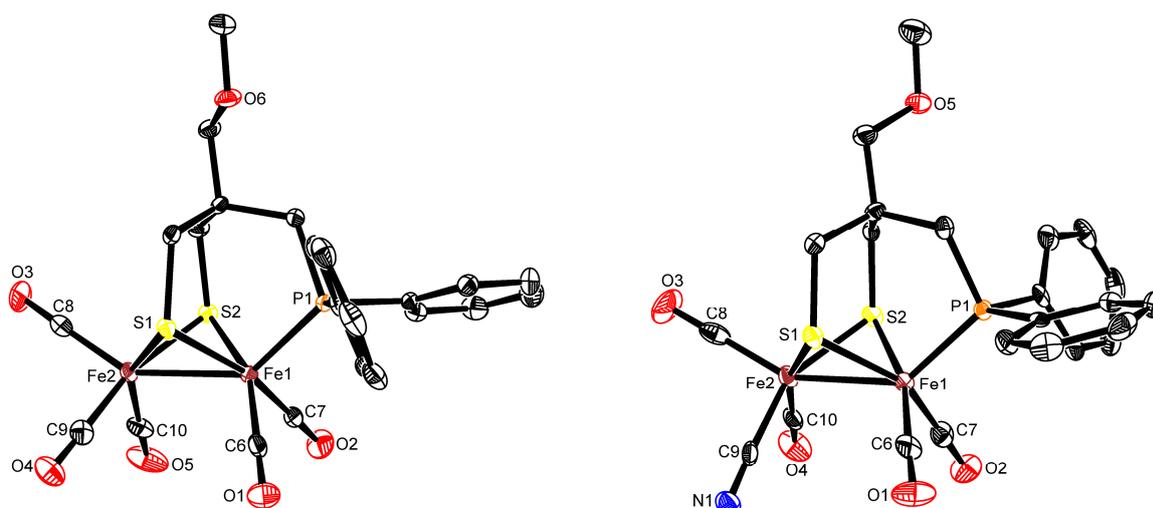


Abbildung 2.15: Kristallstrukturen der Komplexverbindungen 2.14 (links) und 2.15 (rechts). Wasserstoffatome und das Gegenkation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.4: Vergleich wichtiger Strukturparameter der Clusterverbindungen 2.14 und 2.15.

	Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °		
	2.14	2.15	2.14	2.15	
Fe1–Fe2	2.5188(4)	2.5221(7)	S1–Fe1–S2	85.74(2)	85.15(5)
Fe1–S1	2.2537(7)	2.2724(14)	P1–Fe1–S1	90.09(3)	99.29(5)
Fe1–S2	2.2530(7)	2.2636(13)	P1–Fe1–S2	99.53(2)	90.86(5)
Fe1–P1	2.2023(7)	2.1891(13)	P1–Fe1–C6	102.46(9)	104.36(15)
Fe1–C6	1.770(3)	1.750(5)	P1–Fe1–C7	103.85(8)	105.62(17)
Fe1–C7	1.776(3)	1.768(7)	C6–Fe1–S1	91.77(9)	88.39(17)
Fe2–S1	2.2645(7)	2.2530(14)	C7–Fe1–S1	165.62(8)	154.82(17)
Fe2–S2	2.2602(7)	2.2619(13)	S1–Fe2–S2	85.32(2)	85.64(5)
Fe2–C8	1.794(3)	1.765(5)	C8–Fe2–S1	109.30(9)	99.75(16)
Fe2–C9	1.798(3)	1.928(5)	C8–Fe2–S2	97.61(8)	108.79(16)
Fe2–C10	1.799(3)	1.757(6)	C8–Fe2–C9	97.63(12)	98.4(2)
			C8–Fe2–C10	101.53(13)	98.9(2)
			C9–Fe2–S1	87.27(8)	87.00(14)
			C10–Fe2–S1	156.3(2)	153.05(15)

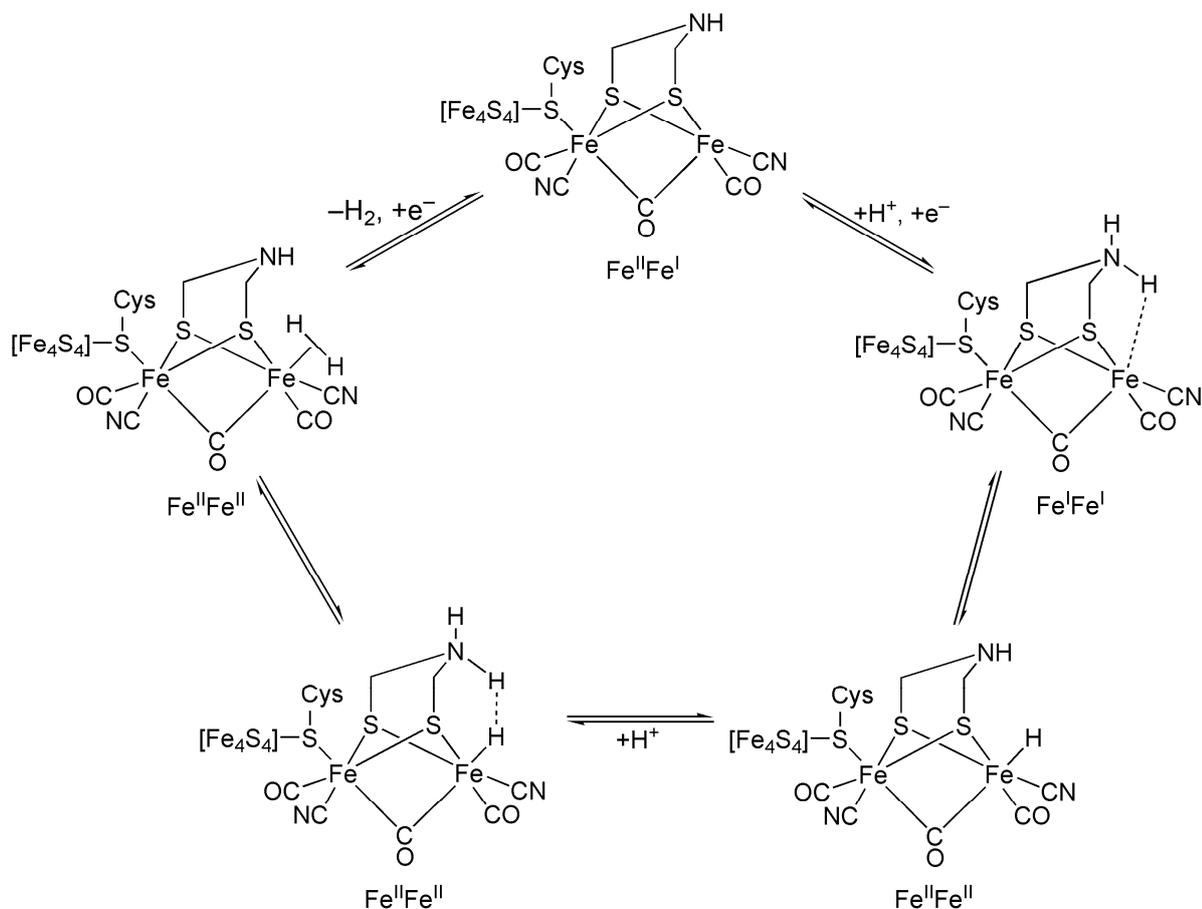
Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Komplexanion und ein Et_4N^+ -Kation. Die Analyse der Ladungsbilanz steht im Einklang mit dem Austausch eines Carbonylliganden von **2.14** gegen einen negativ geladenen Cyanidoliganden. Weiterhin ist der Fe2–C9-Abstand in **2.15** um ca. 0.17 Å größer als die entsprechende Fe2–C9-Bindungslänge in **2.14**, sodass der Carbonyl-Cyanid-Austausch am distalen Eisenatom lokalisiert werden kann (vgl. Tabelle 2.4). Tabelle 2.4 ist zu entnehmen, dass sich die übrigen Strukturparameter nur geringfügig ändern. Die durch den Austausch eines neutralen Carbonylliganden mit dem anionischen Cyanidoligand hervorgerufene Erhöhung der Elektronendichte an den Eisenzentren führt zu einer leichten Aufweitung des Fe–Fe-Abstandes. Die Bindungslängen zwischen den Metallzentren und den Carbonyl-Kohlenstoffatomen von **2.15** ist gegenüber **2.14** leicht erhöht.

Für ähnliche Eisen-Schwefel-Cluster sind auch Austauschreaktionen eines zweiten Carbonylliganden mit einem Cyanidanion bekannt.^[12, 27] Im Gegensatz zu diesen Beispielen konnte bei **2.14** bzw. **2.15** kein weiterer Cyanidligand eingeführt werden. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass die Umsetzung von **2.14** mit 10fachen Überschüssen an CN^- ausschließlich den monosubstituierten Komplex **2.15** liefert.

Da Verbindung **2.14** und **2.15** wichtige strukturelle Eigenschaften des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen sehr gut widerspiegeln, wurde nun überprüft, inwiefern sich die Reaktivität der Hydrogenasen simulieren lässt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Gegenstand der nachfolgenden Kapitel.

2.1.4.3 Protonierung von **2.14** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

In der Einleitung der vorliegenden Arbeit wurde erläutert, dass FeFe-Hydrogenasen sowohl die oxidative Spaltung von molekularem Wasserstoff zu Protonen als auch die Reduktion der Protonen zu molekularem Wasserstoff katalysieren. Ein wichtiger Schritt im vermuteten katalytischen Kreislauf ist die Protonierung des distalen Eisenzentrums unter Bildung eines terminalen Hydrids (Schema 2.11).^[19] Die Aminfunktion des 2-Azapropan-1,3-dithiolatliganden dient vermutlich als Protonenrelais, indem es ein Proton auf das distale Eisenzentrum überträgt bzw. nach oxidativer Wasserstoffspaltung ein Proton aufnimmt und dadurch die Wasserstoff-Spaltung bzw. -Erzeugung begünstigt.^[17, 26, 27] Zwar ist die Bildung einer über beide Metallzentren verbrückend koordinierten μ -Hydridspezies denkbar, jedoch wird aufgrund aktueller Studien der terminal koordinierten Hydridspezies eine höhere katalytische Aktivität zugesprochen.^[25, 29-32]



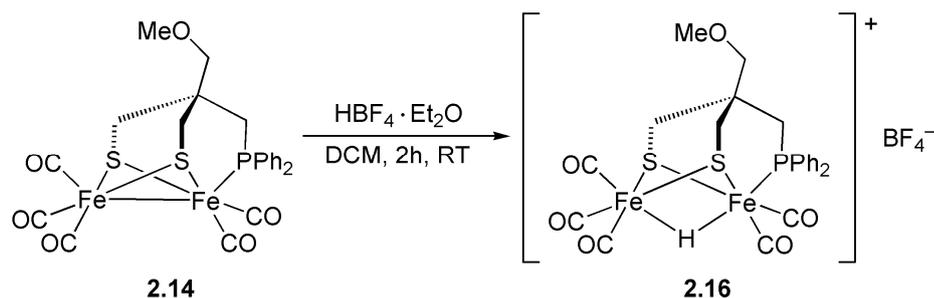
Schema 2.11: Vermuteter katalytischer Kreislauf der Wasserstoffbildung und -spaltung der FeFe-Hydrogenasen.^[19]

Die meisten Modellsysteme für FeFe-Hydrogenasen reagieren mit Protonen zu den thermodynamisch stabileren μ -Hydridspezies; terminale Hydridspezies wurden bisher verhältnismäßig selten beobachtet und müssen zumeist bei tieferen Temperaturen stabilisiert werden.^[19, 33] Aufgrund von DFT-Rechnungen wird vermutet, dass sowohl elektronisch asymmetrische Dieiseneinheiten eine wichtige Rolle für die Formierung von terminal koordinierten Hydriden spielen, als auch die Anwesenheit einer zusätzlichen basischen Gruppe (wie die Aminfunktion im 2-Azapropan-1,3-dithiolatliganden in den FeFe-Hydrogenasen), die ein terminales Hydrid über Wasserstoffbrückenbindung fixieren kann.^[30, 31, 34]

Im vorliegenden Fall zeichnen sich die Verbindungen **2.14** und **2.15** durch elektronisch asymmetrische Eisenzentren aus. Zwar besitzt die Methoxygruppe nur eine geringe Basisizität, dennoch ist eine Protonierung des Sauerstoffatoms denkbar. Daher sollte nun überprüft werden, ob sich die Verbindungen unter Bildung einer Hydridspezies protonieren

lassen und wie im Falle einer erfolgreichen Protonierung das Hydrid an die Metallzentren gebunden ist.

Versetzt man eine Lösung von **2.14** in DCM mit 10 Äquivalenten $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, so ist augenblicklich eine Farbaufhellung der tiefroten Lösung zu beobachten. Nach 2-stündigem Rühren bei RT lässt sich durch Ausfällen mit Diethylether ein orangefarbener Feststoff isolieren. Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie belegen die Bildung des μ -Hydridkomplexes **2.16** nach Schema 2.12.



Schema 2.12: Synthese des μ -Hydridkomplexes **2.16**.

Da die Protonierung von **2.14** zur Oxidation der Eisenzentren führt, ist aufgrund der geringeren Elektronendichte der Metallzentren die π -Rückbindung auf die Carbonylliganden geschwächt und die C–O-Bindung stärker ausgebildet. Diese Verstärkung der C–O-Bindung führt im IR-Spektrum von **2.16** im Vergleich zu dem von **2.14** zu einer starken Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden um bis zu 70 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 2.16).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , RT) von **2.16** zeigt die Resonanz des Hydridoliganden infolge seiner Kopplung zum koordinierten Phosphoratom als Dublett bei einer Verschiebung von $\delta = -14.75\text{ ppm}$ (Abbildung 2.17); die Kopplungskonstante beträgt $^2J(\text{P,H}) = 6.4\text{ Hz}$. Die starke Hochfeldverschiebung der Hydridresonanz lässt auf einen über beide Eisenzentren verbrückend koordinierten Hydridoliganden schließen; die Signale für terminal koordinierte Hydridoliganden sind im Bereich zwischen $\delta = -2\text{ ppm}$ und $\delta = -10\text{ ppm}$ zu erwarten.^[19, 25, 32] Gegenüber dem Ausgangskomplex **2.14** erfahren die Resonanzen der Protonen aller CH_2 -Gruppen infolge der Oxidation der Eisenzentren eine signifikante Hochfeldverschiebung (vgl. Abbildung 2.10): Die Protonresonanzen der diastereotopen CH_2S -Gruppen erscheinen im Spektrum als zwei Dubletts bei $\delta = 2.66$ bzw. 2.47 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{H,H}) = 15.2\text{ Hz}$. Die CH_2P -Gruppe gibt sich durch ein

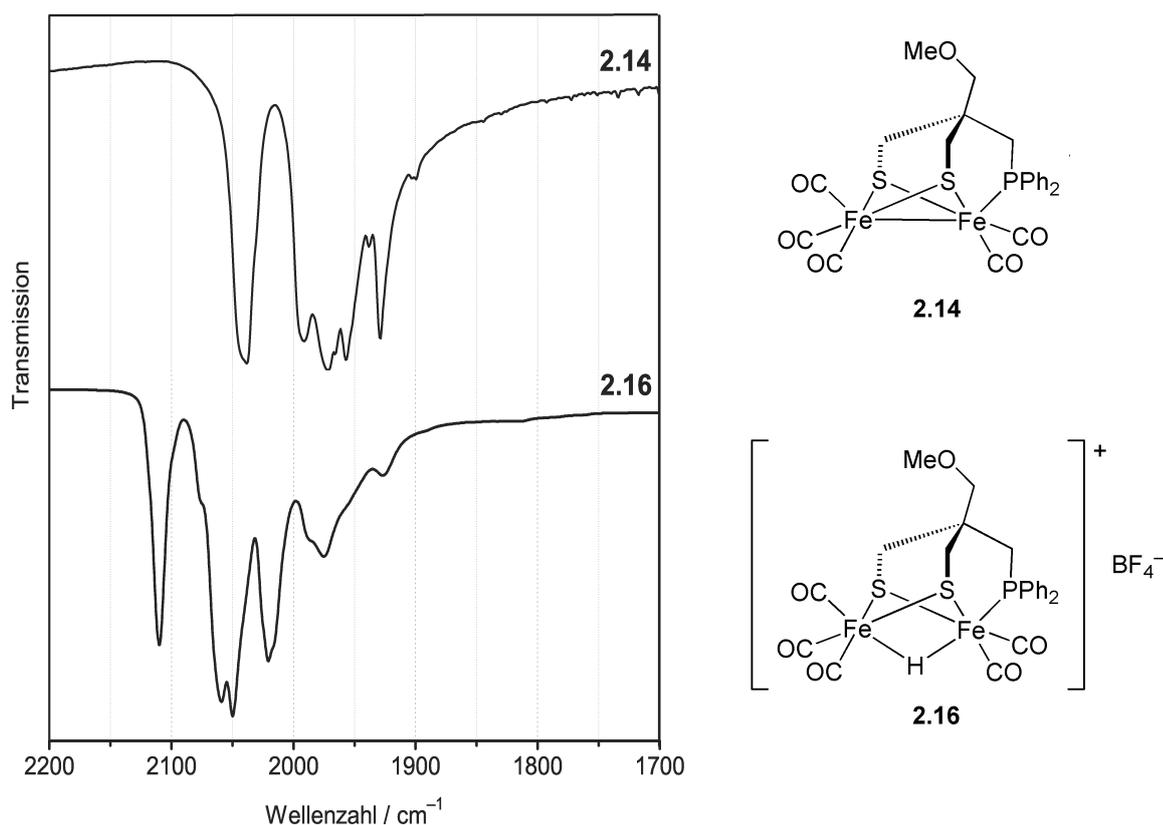


Abbildung 2.16: Vergleich der Schwingungsspektren der Komplexverbindungen **2.14** und **2.16** (links). Es ist nur der für C–O-Schwingungen relevante Bereich abgebildet.

Dublett bei $\delta = 2.19$ Hz zu erkennen, die Kopplungskonstante beträgt ${}^2J(\text{P,H}) = 11.5$ Hz. Die beiden Singulett sind den Resonanzen der CH₂O- ($\delta = 3.38$ ppm) und CH₃O-Gruppe ($\delta = 3.29$ ppm) zuzuordnen. Die aromatischen Protonen führen zu einem Multipllett bei $\delta = 7.38$ – 7.88 ppm. Die Signale haben für die postulierte Struktur von **2.16** die korrekte Integralstufenhöhe.

Rätselhaft ist die Existenz des Quartetts bei $\delta = 4.90$ ppm und des Triplettts bei $\delta = 1.58$ ppm: Die Integralstufenhöhen und Kopplungskonstanten der beiden Signale und ¹H-NOESY-Experimente zeigen, dass es sich um eine Ethylgruppierung handelt, die allerdings nicht in Komplexverbindung **2.16** lokalisiert ist, sodass die Signale von einer zweiten Verbindung hervorgerufen werden müssen. Denkbar wäre natürlich Diethylether als eingelagertes Solvat, allerdings erscheinen für Diethylether die Signale bei zu hohem Feld.^[35] Reste des Protonierungsreagenzes kommen ebenfalls nicht in Frage, da im NMR-Spektrum keine Hinweise auf ein acides Proton auftauchen. Die Elementaranalyse des erhaltenen Materials

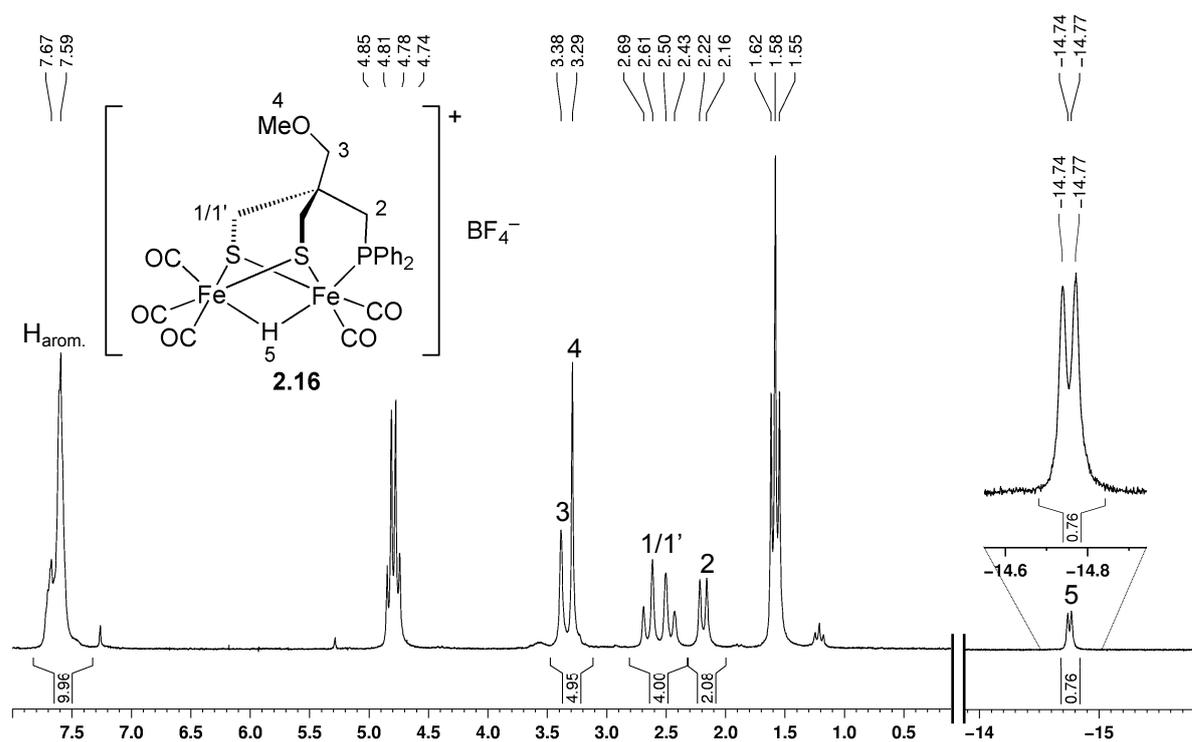


Abbildung 2.17: ^1H -NMR-Spektrum des Hydridokomplexes **2.16**.

ergibt für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelanteil gegenüber den theoretischen Anteilen von **2.16** stark abweichende Werte.

Um einerseits den gewünschten Hydridokomplex **2.16** von der Verunreinigung zu befreien und andererseits Einkristalle für die Röntgenstrukturanalytik zu erhalten, wurde eine Reihe von Kristallisationsversuchen (Etherdiffusion in eine Chloroformlösung) durchgeführt. Jedoch zeigten diese sich als fruchtlos, da im Zuge der Kristallisation immer der Ausgangskomplex **2.14** entstand. Das besagt, dass der Ausgangskomplex **2.14** und der Hydridokomplex **2.16** im Gleichgewicht vorzuliegen scheinen, die Kristallisation von **2.14** jedoch begünstigt ist bzw. schneller abläuft. Um die Kristallisation von **2.16** zu begünstigen, wurde den darauffolgenden Kristallansätzen ein Überschuss des Protonierungsreagenzes $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugefügt. Nach zwei Wochen wurden Einkristalle erhalten, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren. Die Analyse und Verfeinerung der erhaltenen Daten offenbarten ein überraschendes Ergebnis: Bei der kristallisierten Substanz handelt es sich weder um den Ausgangskomplex **2.14** noch um den gewünschten Hydridokomplex **2.16**, sondern um die S-ethylierte Spezies **2.17** (Abbildung 2.18).

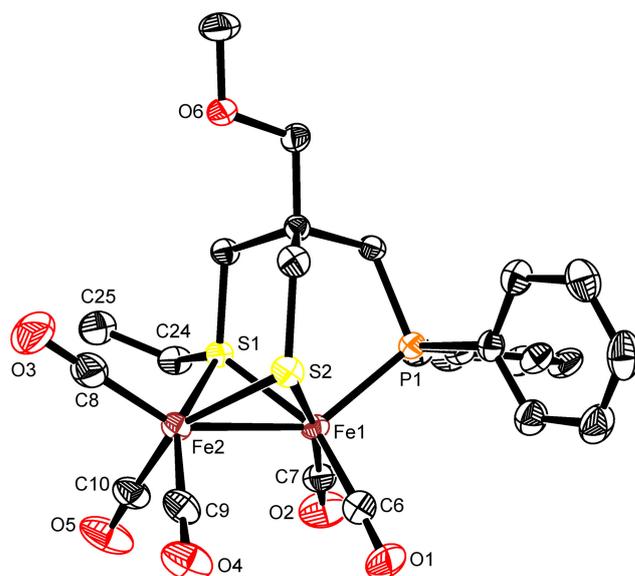


Abbildung 2.18: Struktur der ethylierten Verbindung **2.17** im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome, Lösemittel und das Gegenanion nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexverbindungen **2.14** und **2.17** im Vergleich.

	Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °		
	2.14	2.17		2.14	2.17
Fe1–Fe2	2.5188(4)	2.5492(6)	S1–Fe1–S2	85.74(2)	81.46(3)(5)
Fe1–S1	2.2537(7)	2.1857(8)	P1–Fe1–S1	90.09(3)	99.87(3)
Fe1–S2	2.2530(7)	2.2513(8)	P1–Fe1–S2	99.53(2)	89.86(3)
Fe1–P1	2.2023(7)	2.2162(8)	P1–Fe1–C6	102.46(9)	103.45(11)
Fe1–C6	1.770(3)	1.782(3)	P1–Fe1–C7	103.85(8)	101.07(11)
Fe1–C7	1.776(3)	1.779(3)	C6–Fe1–S1	91.77(9)	153.98(11)
Fe2–S1	2.2645(7)	2.1855(8)	C7–Fe1–S1	165.62(8)	95.98(11)
Fe2–S2	2.2602(7)	2.2772(8)	S1–Fe2–S2	85.32(2)	80.88(3)
Fe2–C8	1.794(3)	1.811(4)	C8–Fe2–S1	109.30(9)	99.75(16)
Fe2–C9	1.798(3)	1.801(3)	C8–Fe2–S2	97.61(8)	102.60(11)
Fe2–C10	1.799(3)	1.796(4)	C8–Fe2–C9	97.63(12)	100.42(16)
			C8–Fe2–C10	101.53(13)	101.94(17)
			C9–Fe2–S1	87.27(8)	155.90(11)
			C10–Fe2–S1	156.3(2)	92.59(11)

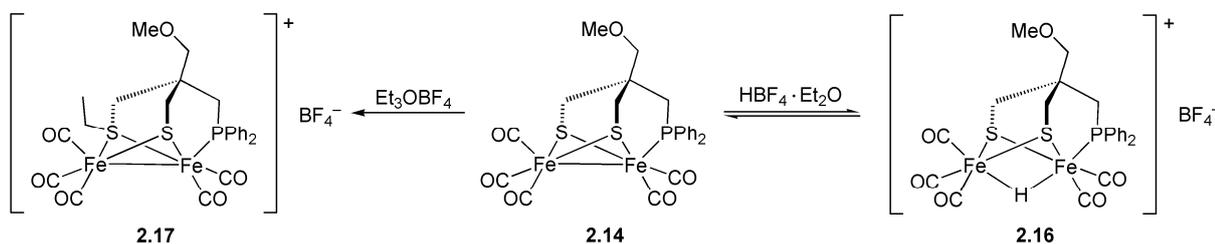
Verbindung **2.17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem fehlgeordneten Diethylethermolekül und einem fehlgeordneten Tetrafluorboratanion pro asymmetrische Einheit. Die Ethylierung an S1 führt zu einer Asymmetrisierung des Moleküls: Zwar sind die Schwefelatome in **2.14** chiral, jedoch liegt **2.14** als Mesoverbindung mit einer Spiegelebene entlang der Fe1–Fe2-Bindung vor, was einen Verlust der chiralen Information bedeutet. Durch die Ethylierung liegt keine Spiegelachse mehr vor, was die direkte Detektierbarkeit des stereogenen Zentrums an S1 und C1 bedingt. Der gemessene Kristall enthält sowohl das *RR*- als auch das *SS*-Isomer; beide Enantiomere liegen im gleichen Verhältnis vor.

Durch die Ethylierung an S1 kommt es zum einen zu einer Aufweitung des Fe1–Fe2-Abstandes um ca. 0.03 Å, zum anderen zu einer deutlichen Verringerung der Bindungslängen zwischen den Eisenzentren und dem Thioetherschwefelatom S1 um ca. 0.07 Å (siehe Tabelle 2.5). Diese Effekte wurden auch bei der S-Ethylierung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-edt})(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ (pdt = 1,3-Propandithiolat, edt = 1,2-Ethandithiolat) durch die Arbeitsgruppe von *Darensbourg* beschrieben.^[36] Weitere ausgewählte geometrische Parameter sind aus Tabelle 2.5 zu entnehmen.

Nun stellt sich die Frage nach dem Ethylierungsreagenz, welches die Bildung von **2.17** bewirkt hat. Sehr wahrscheinlich haben sich aus der für die Darstellung des Hydridkomplexes **2.16** verwendeten Säure $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Spuren von Et_3OBF_4 gebildet, welches als Ethylierungsreagenz weit verbreitet ist. Dieser Umstand erklärt das Auftauchen des Quartetts bei $\delta = 4.90$ ppm und des Triplets bei $\delta = 1.58$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum der Komplexverbindung **2.16** (Abbildung 2.17). Ein Vergleich mit den veröffentlichten Daten aus ^1H -NMR-spektroskopischen Messungen von Et_3OPF_6 zeigt eine exakte Übereinstimmung hinsichtlich Verschiebung und Kopplungskonstante dieser beiden Signale.^[37] Ferner sind die beiden Signale auch im NMR-Spektrum der verwendeten Säure mit schwacher Intensität zu finden.

Da das verwendete Protonierungsreagenz für die Darstellung des Hydridkomplexes **2.16** in großem Überschuss eingesetzt wurde, hat sich das darin befindliche Et_3OBF_4 im isolierten Material neben Verbindung **2.16** angereichert. Das bedeutet gleichzeitig, dass der Ausgangskomplex **2.14** mit Protonen schneller zum Hydridkomplex **2.16** reagiert als mit Triethyloxonium zu der entsprechend S-ethylierten Komplexverbindung **2.17** (siehe Schema 2.13). Während der Kristallisation stand für die Bildung von **2.17** ausreichend Zeit zur Verfügung. Da der Ausgangskomplex **2.14** und der Hydridkomplex **2.16** im Gleichgewicht vorliegen, reagiert **2.14** langsam mit Et_3OBF_4 zur ethylierten Spezies **2.17** und wird dadurch

aus dem Gleichgewicht entfernt.



Schema 2.13: Vermutete Bildung der ethylierten Komplexverbindung **2.17**. Das Ethylierungsmittel Et_3OBF_4 wurde in geringen Mengen in der verwendeten Säure $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nachgewiesen.

2.1.4.4 Elektrochemische Untersuchungen an **2.14** – elektrokatalytische Wasserstoffherzeugung

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, dass sich Verbindung **2.14** durch Protonierung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in die Hydridspezies **2.15** mit einem beide Eisen(II)-Zentren verbrückenden Hydridoliganden überführen lässt. Der derzeit vermutete katalytische Zyklus der FeFe-Hydrogenasen legt ebenfalls einen dinuklearen Eisen(II)-Cluster mit einem Hydridoliganden zugrunde. Nach Anlagerung eines zweiten Protons wird in einem nächsten Schritt Wasserstoff gebildet und vom aktiven Zentrum des Enzyms entfernt. Die Reduktion eines der Eisenatome mit einem Elektron schließt den katalytischen Kreislauf (Schema 2.11). Nun sollte überprüft werden, ob die Anlagerung eines zweiten Protons an die Hydridspezies **2.15** auch zur Wasserstoffproduktion führt. Um die Elektronenbilanz auszugleichen, wurden diese Untersuchungen elektrochemisch in Form von Cyclovoltammetrieexperimenten durchgeführt. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an Verbindung **2.14** gestalteten sich zunächst schwierig. Für die ersten Versuche wurde eine 0.1 M Bu_4NPF_6 -Leitsalzlösung in Acetonitril bzw. Benzonitril verwendet. Allerdings ist die Löslichkeit von **2.14** in diesen Systemen zu gering, sodass in den Cyclovoltammogrammen keine gut ausgeprägten Stromspitzen detektiert werden konnten. Verwendet man DCM als Lösemittel, umgeht man zwar das Problem der Löslichkeit, jedoch ist das Messfenster in DCM zu klein, um alle Redoxereignisse erfassen zu können. Aus diesem Grund fiel die Wahl des Lösemittels für die elektrochemischen Untersuchungen auf THF, da das Messfenster von THF hinreichend groß und gleichzeitig die Löslichkeit von **2.14** ausreichend ist. Allerdings bedingt der hohe Widerstand R von THF durch den Strom $I(t)$ einen zusätzlichen Spannungsabfall, wodurch sich das Potential der Arbeitselektrode $E(t)$ gegenüber der angelegten Zellspannung $E'(t)$ um

$E(t) = E'(t) - I(t)R$ verringert. Dieser sogenannte IR -Abfall lässt sich zwar in bestimmtem Maße durch eine möglichst nahe Anordnung der Arbeitselektrode an die Referenzelektrode ausgleichen, jedoch bleibt ein unkompensierter Widerstand R_u , der die Potentialmessungen beeinflusst. Mit einem ermittelten Widerstand von $R_u = 2.7 \text{ k}\Omega$ ist im Fall einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Leitsalzlösung in THF der unkompensierte Widerstand R_u und der damit einhergehende Einfluss auf die Potentialmessungen so hoch, dass dieser durch eine zusätzliche Widerstandskompensation durch den verwendeten Potentiostaten ausgeglichen werden muss ($PFIR$ -Kompensation). Dabei fällt bei dem verwendeten Potentiostaten der Bereich der messbaren Ströme umso geringer aus, je größer die erforderliche IR -Kompensation ist.

Letztendlich gelang es, aussagekräftige Cyclovoltammogramme von **2.14** ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung in THF ($T = 298 \text{ K}$) bei 85%iger Kompensation von R_u zu erhalten. Es wurde Ferrocen als interner Standard verwendet. Abbildung **2.19** zeigt das Cyclovoltammogramm von Verbindung **2.14** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

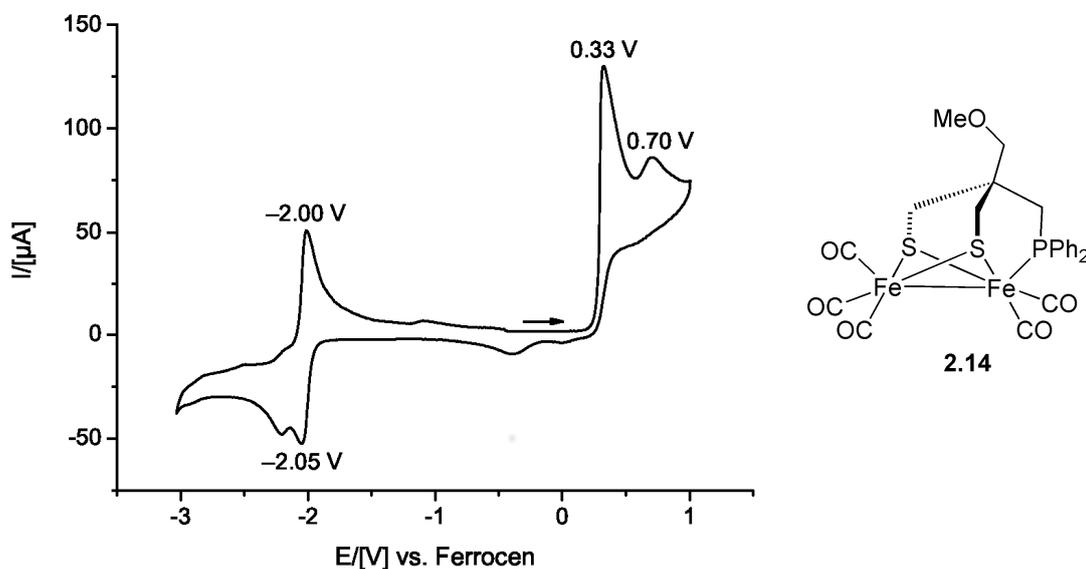


Abbildung 2.19: Cyclovoltammogramm einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von **2.14** in THF mit Bu_4NPF_6 (0.1 M) bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s. Rechts ist die Struktur von **2.14** abgebildet.

Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei irreversible Einelektron-Oxidationen, die auf das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar ($E_{\text{pa}} = 0.33 \text{ V}$) und das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar ($E_{\text{pa}} = 0.70 \text{ V}$) zurückgeführt werden. Weiterhin ist ein quasireversibler Einelektron-Reduktionsprozess bei $E_{1/2} = -2.03 \text{ V}$ für das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^0$ -Redoxpaar zu erkennen. Im nächsten Schritt wurde das

elektrochemische Verhalten von **2.14** mit unterschiedlichen Äquivalenten an $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ unter sonst identischen Bedingungen untersucht, indem zwischen jeder Messung zu der Analytlösung ein Äquivalent der Säure (gelöst in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung in THF) zugegeben und 10 min gerührt wurde. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Man erkennt einen deutlichen Anstieg des Reduktionsereignisses für das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}$ -Redoxpaar bei ca. -2 V mit steigender Anzahl der Äquivalente an zugesetzter Säure. Dieser Anstieg des Reduktionsstromes ist ein typisches Anzeichen für einen elektrokatalytischen Protonenreduktionsprozess zu Wasserstoff^[38] mit der $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}$ -Spezies als katalytisch aktiver Form.^[39-41] Auf Grundlage dieser Tatsache lässt sich ein ECCE-Mechanismus (E = elektrochemisch, C = chemisch) postulieren^[39], nach der Verbindung **2.14** zunächst eine elektrochemische Einelektronenreduktion zur $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}$ -Spezies erfährt (Abbildung 2.20 rechts). Dem folgt die Anlagerung eines Protons unter Formierung einer Hydridspezies mit $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paarung. Die Anlagerung eines zweiten Protons führt zu einem Diwasserstoffkomplex, aus dem anschließend unter Abgabe von Diwasserstoff und Aufnahme eines Elektrons der Ausgangskomplex gebildet wird.

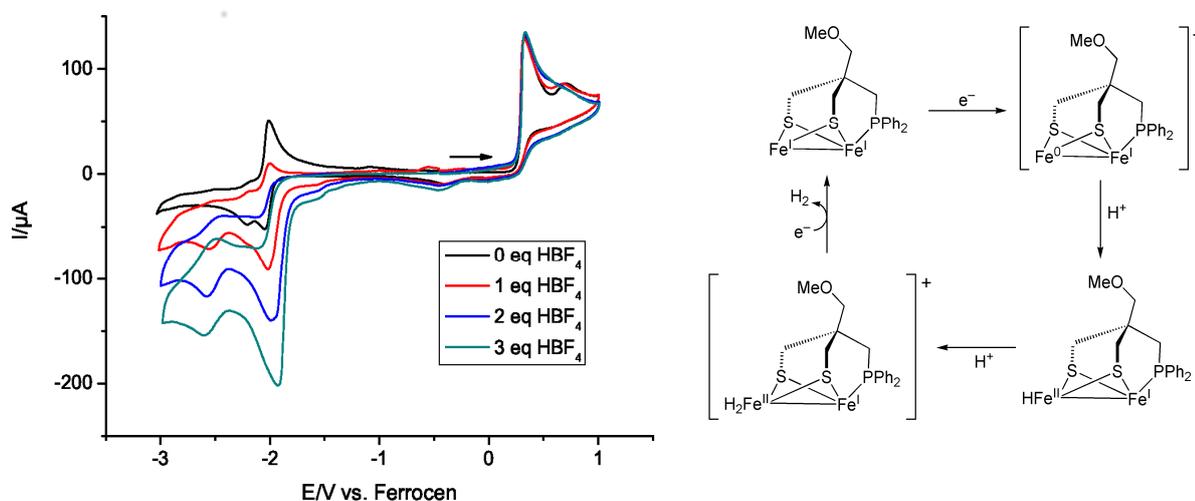


Abbildung 2.20: Cyclovoltammogramm von **2.14** ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0–3 eq) in einer Leitsalzlösung aus Bu_4NPF_6 (0.1 M) in THF (links) und der postulierte ECCE-Mechanismus der elektrokatalytischen Wasserstoffproduktion (rechts). Die Carbonylliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Aufgrund der erforderlichen Widerstandskompensation von R_u der Analytlösung konnten gerätebedingt nur Ströme bis zu einem Grenzwert von $I = 200 \mu\text{A}$ erfasst werden, der nach Zugabe des dritten Äquivalents von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nahezu erreicht ist (siehe Abbildung 2.19).

Die Zugabe eines weiteren Äquivalents führt zu einem resultierenden Strom von $I > 200 \mu A$, sodass das entsprechende Potenzial nicht ermittelt werden konnte und daher keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Um auszuschließen, dass der Stromanstieg durch die Wasserstoffbildung infolge einer Reduktion der Protonen an den Elektroden erfolgt, wurde eine Blindmessung von $HBF_4 \cdot Et_2O$ in der gleichen Leitsalzlösung durchgeführt. Dieser Reduktionsprozess konnte jedoch nicht in dem Messfenster von THF erfasst werden. Daher wird dieser Prozess der elektrokatalytischen Wasserstoffreduktion durch Komplexverbindung mit Verbindung **2.14** als Katalysator zugeschrieben, d.h. der Eisen-Schwefel-Cluster **2.14** modelliert neben der Struktur auch die Funktion der FeFe-Hydrogenasen unter elektrochemischen Bedingungen.

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Allgemeines

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter trockener N₂-Atmosphäre in absoluten Lösemitteln in Standard-Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Verwendete absolute Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet^[42]: Diethylether, THF und Toluol wurden von Natrium-Benzophenon-Ketyl destilliert. Methanol wurde zunächst von Phthalsäureanhydrid, anschließend von KOH destilliert. Acetonitril wurde von Boroxid destilliert. Dichlormethan und Chloroform wurden von Phosphorpentoxid destilliert. Die Lagerung der absolutierten Lösemittel erfolgte in einem Schlenkkolben unter trockener N₂-Atmosphäre auf Molekularsieb 3Å (Acetonitril) und 4Å (Diethylether, THF, Toluol, Methanol, Dichlormethan).

Organische und anorganische Reagenzien wurden von den Firmen Aldrich, Acros, ABCR, Strem und Fluorochem bezogen und ohne Reinigung eingesetzt.

Zur Aufnahme der Daten wurden folgende Geräte verwendet:

Kernresonanzspektren: Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in einem 5mm-Röhrchen an Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen: ARX 200 (¹H, 200 MHz; ¹³C, 50.32 MHz; ³¹P, 80.95 MHz), ARX 400 (¹H, 400 MHz; ¹³C, 100,64 MHz; ³¹P, 161.97 MHz). Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Si(CH₃)₄ bei ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und auf H₃PO₄ (85 % in H₂O) bei ³¹P-NMR-Spektren. Chemische Verschiebungen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind in ppm relativ zur Restprotonen- bzw. ¹³C-Absorption des verwendeten Lösemittels angegeben^[35], in ³¹P-Spektren auf eine elektronisch gespeicherte Frequenz referenziert. Die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde bei den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Spektren nicht bestimmt. Die Zuordnung der Signale wurde in Analogie zu bekannten Verbindungen und durch Simulation auf Basis von Inkrementsystemen^[43] und Datenbanken^[44] vorgenommen.

Elementaranalysen: Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte verbrennungsanalytisch mit Geräten der Typen „Thermo Finnigan EAGER 300“ und „elementar vario EL“.

Massenspektren: Die ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Orbitrap LTQ XL der Firma Thermo Scientific aufgenommen (Sprayspannung: 5 kV, Quelltemperatur: 275 °C). Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte unter Verwendung von folgendem Gerät: Varian 311A (Energie der Primärelektronen: 70 eV).

Infrarotspektren: IR-Spektren von KBr-Presslingen wurden mit einem Spektrometer des Typs „Nicolet Magna System 750“, ATR-IR-Spektren mit einem Spektrometer des Typs „Thermo Nicolet iS5“ (ATR-Probenkopf „iD5“ mit ZnSe-Kristall) aufgenommen. Die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Gruppenschwingungen erfolgte mit Hilfe gängiger Tabellenwerke^[45].

Cyclovoltammetrie: Die Messungen wurden an einem Potentiostat des Typs „PAR Model 263A“ mit einer Platinblechelektrode als Gegenelektrode, einer Platindrahtelektrode als Referenzelektrode und einer Glas-Kohlenstoffelektrode (Durchmesser 3mm) als Arbeitselektrode bei 85%iger Kompensation von R_u durchgeführt. Als Leitsalz wurde $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ (0.1 M in THF) verwendet. Die gemessenen Potenziale wurden intern gegen das Redoxsystem Fc/Fc^+ referenziert. Die Konzentration der Proben sind den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen.

Kristallstrukturanalytik: Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Diffraktometer des Typs „Oxford Diffraction Xcalibur S“ unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gesammelt.

Die einzelnen Beugungsbilder wurden mit dem Programm *CRYCALISPRO* integriert. Eine empirische Absorptionskorrektur unter Benutzung von Kugelflächenfunktionen wurde mit dem implementierten Skalierungsalgorithmus *SCALE3 ABSPACK* vorgenommen.^[46]

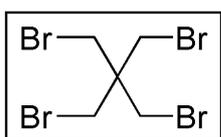
Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte unter Zuhilfenahme des Programmpakets *WINGX*^[47]. Die Strukturen wurden mit *SHELXS-97* gelöst und anschließend mit *SHELXL-97*^[48] unter Benutzung der Kleinste-Quadrate-Methode mit vollständiger Matrix gegen F_o^2 -Daten verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome mit an das tragende Atom gebundenen Auslenkungsfaktoren isotrop

verfeinert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen modelliert (*riding model*).

Die Molekülgrafiken wurden mit *ORTEP-3 FOR WINDOWS*^[49], *MERCURY*^[50] und *PLATON/PLUTON*^[51] erzeugt.

2.2.2 Synthese und Charakterisierung

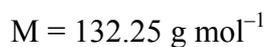
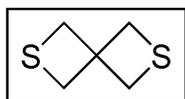
2.2.2.1 1,3-Dibrom-2,2-bis(brommethyl)propan (2.2)



$$M = 387.73 \text{ g mol}^{-1}$$

weißer Feststoff

Zu festem, 100 °C heißem Pentaerythritol **2.1** (35.6 g, 260 mmol) wird vorsichtig Phosphortribromid (50 ml, 141.5 g, 520 mmol) über einen Zeitraum von 3 h hinzugegeben. Es kommt zu einer heftigen Gasentwicklung und die Temperatur steigt auf 115 °C. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 20 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird 500 ml Wasser hinzugegeben und 3mal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält einen weißen Feststoff, der ohne weitere Reinigung und Charakterisierung eingesetzt wird (62.7 g, 62 %).

2.2.2.2 2,6-Dithiaspiro[3.3]heptan (2.3)

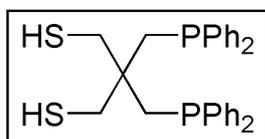
farblose Kristalle

Eine Lösung von 1,3-Dibrom-2,2-bis(brommethyl)propan **2.2** (30.1 g, 78 mmol) und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (46.6 g, 194 mmol) in Ethanol (580 ml) und Wasser (90 ml) wird 20 h am Rückfluss erhitzt. Das organische Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbliebene wässrige Phase 3mal mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert (40 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhält eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei RT langsam kristallisiert (6.8 g, 64%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 3.21$ (s, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 52.1$ (CCH_2), 39.8 (CCH_2) ppm.

2.2.2.3 2,2-Bis((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol (2.4)

C₂₉H₃₀P₂S₂M = 504.63 g mol⁻¹

farbloser, kristalliner Feststoff

2,6-Dithiaspiro[3.3]heptan **2.3** (2.18 g, 16.5 mmol) wird in THF (60 ml) vorgelegt und mit KPPH₂ (0.5M in THF, 82 ml, 41 mmol) versetzt. Die rote Lösung wird 12 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird ges. Ammoniumchloridlösung (180 ml) zugegeben und anschließend 5mal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Eluent: Hexan/Ethylacetat 8 : 1) und anschließend aus MeOH umkristallisiert. Man erhält einen farblosen, kristallinen Feststoff (3.62 g, 44 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.42-7.60 (m, 8H, *H*^{meta}), 7.28-7.41 (m, 12H, *H*^{ortho, para}), 2.74 (d, ³*J*(H,H) = 9.0 Hz, 4H, CH₂S), 2.54 (d, ²*J*(P,H) = 3.3 Hz, 4H, CH₂P), 0.90 (t, ³*J*(H,H) = 9.0 Hz, 2H, SH) ppm.

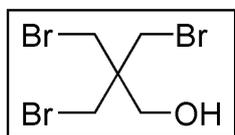
³¹P-NMR (80.95 MHz, CDCl₃, RT): δ = -25.93 (s, PPh₂) ppm.

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, RT): δ = 138.8-139.3 (m, CP), 133.0-133.8 (m, C^{meta}), 129.0 (s, C^{para}), 128.5-18.9 (m, C^{ortho}), 43.1 (t, ²*J*(C,P) = 12.9 Hz, CCH₂), 36.6 (dd, ¹*J*(C,P) = 19.4 Hz, ³*J*(C,P) = 11.2 Hz, CH₂P), 33.7 (t, ³*J*(C,P) = 9.9 Hz, CH₂S) ppm.

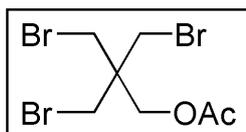
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 503 (30, [M-H]⁺), 471 (48, [M-SH]⁺), 427 (70, [M-C₆H₅]⁺), 319 (100, [M-PPh₂]⁺).

EA (C₂₉H₃₀P₂S₂, 504.63): ber. C 69.02, H 5.99, S 12.71 %, gef. C 68.23, H 5.77, S 12.32 %.

2.2.2.4 3-Brom-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (2.5a) und 3-Brom-2,2-bis(brommethyl)propylacetat (2.5b)



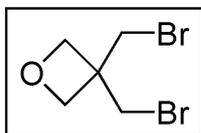
$C_5H_9Br_3O$
 $M = 324.84 \text{ g mol}^{-1}$
 farblose Flüssigkeit



$C_7H_{11}Br_3O_2$
 $M = 366.87 \text{ g mol}^{-1}$
 farblose Flüssigkeit

Zu einer Mischung von Pentaerythritol **2.1** (37.5 g, 275 mmol) und Eisessig (30 ml) wird langsam HBr (48 % in Wasser, 138 ml) hinzuge tropft. Die Lösung wird 24 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird weitere HBr (48 % in Wasser, 138 ml) und Schwefelsäure (96 %, 66 ml) zugegeben und weitere 24 h am Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und extrahiert 3mal mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden 2mal mit Wasser gewaschen, dann über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Destillation des Rohprodukts (75–80 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) erhält man **2.5a** und **2.5b** im Verhältnis 1 : 1 als farblose Flüssigkeit (72.6 g, 83 %).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 4.19$ (s, 1H, CH_2OAc), 3.74 (s, 1H, CH_2OH), 3.54 (s, 6H, CH_2Br), 2.11 (s, 1.5H, CH_3) ppm.

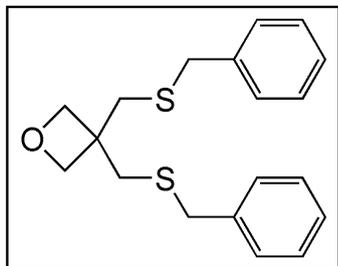
2.2.2.5 3,3-Bis(brommethyl)oxetan (2.6)C₅H₈Br₂OM = 243.92 g mol⁻¹

farblose Flüssigkeit

Eine 1 : 1-Mischung aus **2.5a** und **2.5b** (32.07 g, 98.7 mmol bezogen auf **2.5a**) wird zusammen mit KOH (8.31 g, 148 mmol) in Ethanol (120 ml) 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wird das ausgefallene KBr abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Ethylacetat (100 ml) aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand im Vakuum destilliert (60 °C, 1.2 · 10⁻³ bar). Man erhält eine farblose Flüssigkeit (18.45 g, 77%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = 4.40 (s, 4H, CH₂O), 3.83 (s, 4H, CH₂Br) ppm.

2.2.2.6 3,3-Bis((benzylthio)methyl)oxetan (2.7)


 $C_{19}H_{22}OS_2$
 $M = 330.51 \text{ g mol}^{-1}$

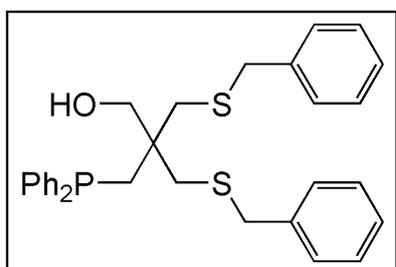
farbloses Öl

Benzylthiol (15 g, 14.2 ml, 120 mmol) wird in THF (360 ml) vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit n-BuLi (2.5 M in Hexan, 48 ml, 120 mmol) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei 0 °C gibt man langsam eine Lösung von **2.6** (14.7 g, 60 mmol) in THF (90 ml) hinzu. Die Reaktionsmischung lässt man 4 h bei RT rühren. Anschließend versetzt man die Lösung mit Wasser (5 ml) und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit je 200 ml Wasser und MTBE versetzt und mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase anschließend 2mal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert (200–205 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhält ein farbloses, viskoses Öl (13.3 g, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 7.28\text{--}7.38$ (m, 10 H, H_{arom}), 4.33 (s, 4H, CH_2O), 3.73 (s, 4H, CH_2Ph), 2.93 (s, 4H, CH_2S) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 138.2\text{--}127.2$ (4C, C_{arom}), 80.10 (CH_2O), 43.76 (CCH_2), 37.66/37.49 (CH_2SCH_2) ppm.

**2.2.2.7 3-(Benzylthio)-2-((benzylthio)methyl)-2-
((diphenylphosphino)methyl)propan-1-ol (2.8)**



$C_{31}H_{33}OPS_2$
 $M = 516.7 \text{ g mol}^{-1}$
 farbloses Öl

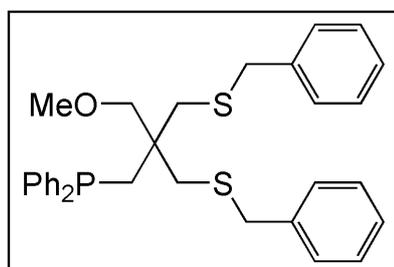
Diphenylphosphan (8.2 g, 44 mmol) wird in THF (100 ml) vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit n-BuLi (2.5 M in Hexan, 17.2 ml, 44 mmol) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei 0 °C gibt man eine Lösung von **2.7** (13.0 g, 39 mmol) in THF (100 ml) hinzu. Die Reaktionsmischung wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT versetzt man die Lösung mit Wasser (5 ml) und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit je 100 ml Wasser und MTBE versetzt und mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase anschließend 2mal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Hexan → Hexan/MTBE 3 : 1). Man erhält ein farbloses, viskoses Öl (13.8 g, 68 %).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 7.22$ - 7.60 (m, 20H, $H_{arom.}$), 3.65 (s, 4H, CH_2Ph), 3.54 (s, 2 H, CH_2OH), 2.71 (s, 4H, CH_2S), 2.37 (d, $^2J(P,H) = 3.7$ Hz, CH_2P), 1.60 (br, 1H, OH) ppm.

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 127.2$ - 139.3 (8C, $C_{arom.}$), 66.8 (d, $^3J(P,C) = 8.8$ Hz, CH_2O), 44.2 (d, $^2J(P,C) = 12.8$ Hz, CCH_2), 38.4 (d, $^3J(P,C) = 10.1$ Hz, CH_2S), 37.9 (CH_2Ph), 34.51 (d, $^1J(P,C) = 17.8$ Hz, CH_2P) ppm.

^{31}P -NMR (80.95 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = -25.44$ (PPh_2) ppm.

2.2.2.8 (3-(Benzylthio)-2-((benzylthio)methyl)-2-(methoxymethyl)propyl)-diphenylphosphan (2.9)



$C_{32}H_{35}OPS_2$

$M = 530.72 \text{ g mol}^{-1}$

farbloses Öl

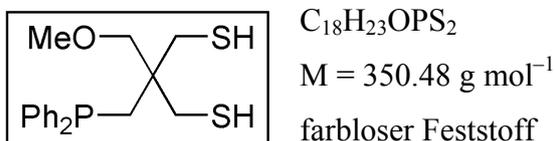
Verbindung **2.8** (13.8 g, 26 mmol) wird in THF (200 ml) vorgelegt und mit einer Lösung KO^tBu (2.9 g, 26 mmol) in THF (50 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 15 min gerührt. Methyljodid (1.62 ml, 26 mmol) wird so zugegeben, dass die Temperatur der Mischung $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Nach 3 h Rühren bei einer Temperatur zwischen -15 und $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ wird Wasser (3 ml) hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 200 ml Wasser und 200 ml MTBE aufgenommen. Nach Neutralisation mit 37%iger Salzsäure wird die wässrige Phase 2mal mit MTBE (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Hexan/MTBE 3 : 1) erhält man ein farbloses, viskoses Öl (10.7 g, 78%).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 7.17$ - 7.61 (m, 20 H, $H_{arom.}$), 3.66 (s, 4H, SCH_2), 3.24 (s, 2H, CH_2O), 3.01 (s, 3H, CH_3O), 2.80/2.73 (2 d, $^2J(H,H) = 12.7$ Hz, 4H, CH_2S), 2.40 (d, $^2J(P,H) = 4.0$ Hz, 2H, CH_2P) ppm.

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 126.9$ - 139.3 (8C, $C_{arom.}$), 75.5 (d, $^3J(P,C) = 8.4$ Hz, CH_2O), 58.3 (CH_3O), 43.5 (d, $^2J(P,C) = 13.5$ Hz, CCH_2), 38.2 (d, $^3J(P,C) = 10.0$ Hz, CH_2S), 37.84 (CH_2Ph), 34.5 (d, $^1J(P,C) = 17.0$ Hz, CH_2P) ppm.

^{31}P -NMR (80.95 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = -24.90$ (PPh_2) ppm.

**2.2.2.9 2-(Methoxymethyl)-2-((diphenylphosphino)methyl)propan-1,3-dithiol
(2.10)**

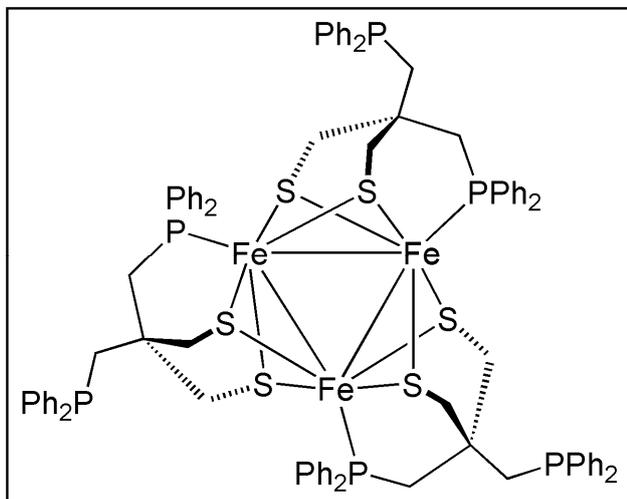


Eine Lösung von **2.9** (10.6 g, 20 mmol) in THF (200 ml) wird auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zu frisch kondensiertem Ammoniak (200 ml) gegeben. Man lässt 10 min rühren und gibt Lithium (0.55 g, 80 mmol) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit gibt man entgastes Wasser (20 ml) hinzu und lässt die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit je 200 ml MTBE und Wasser versetzt. Nach Neutralisation mit konzentrierter Salzsäure wird die wässrige Phase 2mal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluent: Hexan/MTBE 8 : 1) und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff (4.6 g, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 7.26\text{-}7.63$ (m, 10H, $H_{\text{arom.}}$), 3.26 (s, 2H, CH_2O), 3.08 (s, 3H, CH_3O), 2.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 4H, CH_2S), 2.35 (d, $^2J(\text{P,H}) = 3.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_2P), 1.17 (t, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, SH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 128.4\text{-}139.0$ (4C, $C_{\text{arom.}}$), 74.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8.8 \text{ Hz}$, CH_2O), 58.7 (CH_3O), 42.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12.4 \text{ Hz}$, CCH₂), 32.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 16.6 \text{ Hz}$, CH_2P), 29.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10.8 \text{ Hz}$, CH_2S) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (80.95 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = -25.45$ (PPh_2) ppm.

2.2.2.10 $[\text{Fe}_3(2.4\text{-}_2\text{H})_3]$ (**2.11**)

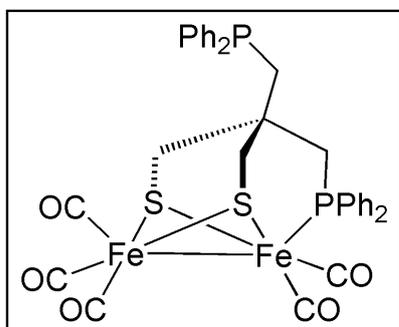
$$M = 1675.31 \text{ g mol}^{-1}$$

schwarzer kristalliner Feststoff

Verbindung **2.4** (240 mg, 0.48 mmol) und $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ werden in 10 ml DCM aufgenommen und mit einer Lösung von LiOMe (39 mg, 0.1 mmol) in Methanol (1 ml) versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird vorsichtig mit Methanol (60 ml) überschichtet und 2 Wochen bei -20°C gelagert. Nach vollständiger Kristallisation wird die überstehende Lösung dekantiert, der schwarze Feststoff mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen schwarzen kristallinen Feststoff (254 mg, 94 %).

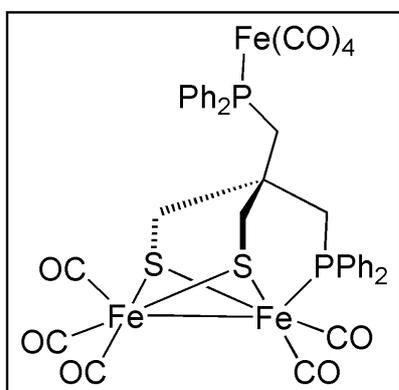
Einkristalle werden durch langsame Etherdiffusion in eine Toluollösung von **2.11** erhalten.

EA ($\text{C}_{87}\text{H}_{84}\text{Fe}_3\text{P}_6\text{S}_6$, 1675.31): gef. C 61.75, H 5.14, S 11.16 %, ber. C 62.37, H 5.05, S 11.48 %.

2.2.2.11 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(2.4\text{-}2\text{H})]$ (**2.12**) und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(2.4\text{-}2\text{H})]$ (**2.13**)

$$M = 754.35 \text{ g mol}^{-1}$$

roter kristalliner Feststoff



$$M = 922.24 \text{ g mol}^{-1}$$

roter kristalliner Feststoff

Ein Mischung von **2.4** (1.50 g, 3.0 mmol) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1.50 g, 3.0 mmol) in Toluol (55 ml) wird 3.5 h bei 90 °C gerührt. Dabei ist starke Gasentwicklung und ein Farbumschlag von grün nach rot zu beobachten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand über Kieselgel (Eluent: Hexan/DCM 2 : 3) chromatographiert. Man erhält ein Substanzgemisch aus **2.12** und **2.13** im Verhältnis 2.5 : 1 als roten mikrokristallinen Feststoff (517 mg, 21 %).

Einkristalle von **2.12** und **2.13** wurden durch langsame Pentandiffusion in eine Toluollösung aus verschiedenen Kristallansätzen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.02\text{-}7.93$ (m, 20H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 1.00-2.80 (br m, 8H, CH_2)

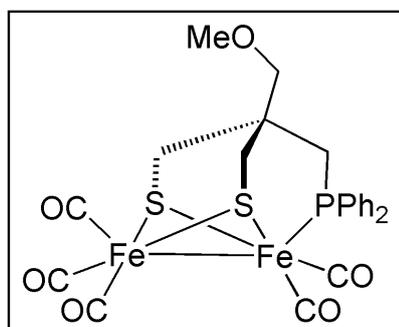
$^{31}\text{P-NMR}$ (80.95 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 54.15$ (s, 1P, $(\text{CO})_4\text{FeP}$, **13**), 53.33 (s, 1P, $(\text{CO})_2\text{FeP}$, **13**), 52.64 (s, 2.5P, $(\text{CO})_2\text{FeP}$, **12**), -32.05 (s, 2.5P, PPh_2 , **12**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2042vs (CO), 1979vs (CO), 1953vs (CO), 1929vs (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 922 (0.2, $[\mathbf{13}]^+$), 866 (0.1, $[\mathbf{13-2CO}]^+$), 838 (1, $[\mathbf{13-3CO}]^+$), 810 (1, $[\mathbf{13-4CO}]^+$), 754 (5, $[\mathbf{12}]^+$), 726 (5, $[\mathbf{12-CO}]^+$), 698 (10, $[\mathbf{12-2CO}]^+$), 670 (10, $[\mathbf{12-3CO}]^+$), 642 (6, $[\mathbf{12-4CO}]^+$), 614 (70, $[\mathbf{12-5CO}]^+$).

EA (2.5 C₃₄H₂₈Fe₂O₅P₂S₂ + C₃₈H₂₈Fe₃O₉P₂S₂): gef. C 52.45, H 3.45, S 7.62 %, ber. C 52.61, H 3.52, S 7.99 %.

2.2.2.12 [Fe₂(CO)₅(2.10-_{2H})] (2.14)



C₂₃H₂₁Fe₂O₆PS₂

M = 600.20 g mol⁻¹

roter kristalliner Feststoff

Eine Mischung aus **2.10** (2.96 g, 8.45 mmol) und Fe₃(CO)₁₂ (4.26 g, 8.45 mmol) in Toluol (80 ml) wird 3 h bei 90 °C gerührt. Dabei ist starke Gasentwicklung und ein Farbumschlag von grün nach rot zu beobachten. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: DCM/Hexan 2 : 3 → 1 : 1). Man erhält das Produkt als roten kristallinen Feststoff (1.21 g, 2.0 mmol, 24 %).

Einkristalle von **2.14** werden durch Übersichten einer DCM-Lösung mit Hexan erhalten.

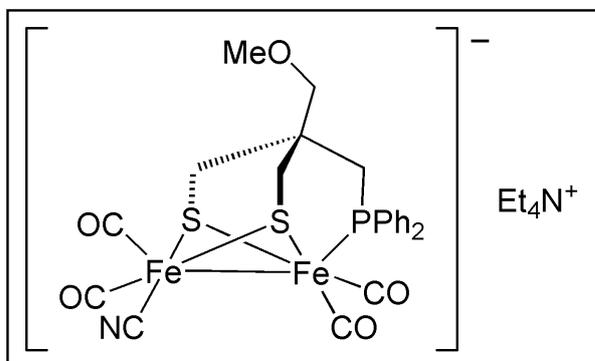
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.34-7.84 (m, 10H, H_{arom.}), 3.26 (s, 3H, CH₃O), 2.93 (s, 2H, CH₂O), 2.25 (d, ²J(H,H) = 13.4 Hz, 2H, CH₂S), 1.93 (d, ²J(P,H) = 10.6 Hz, 2H, CH₂P), 1.68 (d, ²J(H,H) = 13.4 Hz, 2H, CH₂S) ppm.

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, RT): δ = 213.3 (d, ²J(P,C) = 7.4 Hz, (CO)₂FeP), 209.5 ((CO)₃Fe), 128.7-139.0 (4C, C_{arom.}), 83.1 (d, ³J(P,C) = 9.4 Hz, CH₂O), 59.2 (CH₃O), 45.3 (d, ²J(P,C) = 2.7 Hz, CCH₂), 32.9 (d, ¹J(P,C) = 22.7 Hz, CH₂P), 29.3 (d, ³J(P,C) = 6.2 Hz, CH₂S) ppm.

³¹P-NMR (80.95 MHz, CDCl₃, RT): δ = 53.95 (FePPh₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2039vs (CO), 1992vs (CO), 1972vs (CO), 1957vs (CO), 1929vs (CO).

EA (C₂₃H₂₁Fe₂O₆PS₂, 600.2): gef. C 45.66, H 3.22, S 10.60 %, ber. C 46.03, H 3.53, S 10.68 %.

2.2.2.13 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})(2.10\text{-}2\text{H})]^- (\text{Et}_4\text{N}^+)$ (2.15)
 $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}_2$
 $M = 728.46 \text{ g mol}^{-1}$

roter kristalliner Feststoff

Komplexverbindung **2.14** (67 mg, 0.11 mmol) wird in Acetonitril (3 ml) gelöst und eine Lösung von Triethylammoniumcyanid (17.4 mg, 0.11 mmol) in Acetonitril (2 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt und anschließend unter vermindertem Druck auf ca. 1 ml eingengt. Es wird Diethylether (10ml) zugegeben, der ausgefallene Feststoff filtriert und mit Diethylether gewaschen. Man erhält einen roten kristallinen Feststoff (59 mg, 73 %).

Einkristalle von **2.15** werden durch langsame Diethyletherdiffusion in eine Acetonitrillösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD , RT): $\delta = 7.30\text{-}7.91$ (m, 10H, $H_{\text{arom.}}$), 3.11-3.50 (m, 11H, CH_3O , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$), 2.90 (s, 2H, CH_2O), 2.03 (d, $^2J(\text{H,H}) = 12.9$ Hz, 2H, CH_2S), 1.91 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.4$ Hz, 2H, CH_2P), 1.71 (d, $^2J(\text{H,H}) = 12.9$ Hz, 2H, CH_2S), 1.31 (br, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$) ppm.

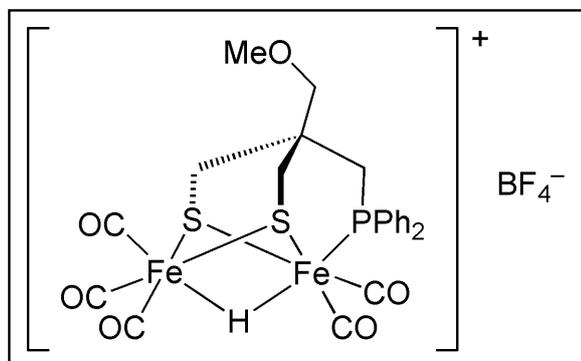
$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_3OD , RT): $\delta = 213.3$ (d, $^2J(\text{P,C}) = 7.4$ Hz, $(\text{CO})_2\text{FeP}$), 209.5 ($(\text{CO})_3\text{Fe}$), 128.7-139.0 (4C, $C_{\text{arom.}}$), 83.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 9.4$ Hz, CH_2O), 59.2 (CH_3O), 45.34 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2.7$ Hz, CCH_2), 32.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 22.7$ Hz, CH_2P), 29.3 (d, $^3J(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, CH_2S) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (80.95 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 48.39$ (FePPh_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2078vs (CN), 1965vs (CO), 1935vs (CO), 1891vs (CO), 1880vs (CO).

MS (ESI $^-$), MeCN): m/z (%) = 597.93 (22, $[\text{M}]^-$).

EA ($\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}_2$, 728.46): gef. C 50.68, H 5.86, N 3.86, S 8.51 %, ber. C 50.83, H 6.19, N 3.82, S 8.76 %.

2.2.2.14 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-H})(2.10\text{-}_2\text{H})]^+(\text{BF}_4^-)$ (2.16)

$$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}_2$$

$$M = 688.02 \text{ g mol}^{-1}$$

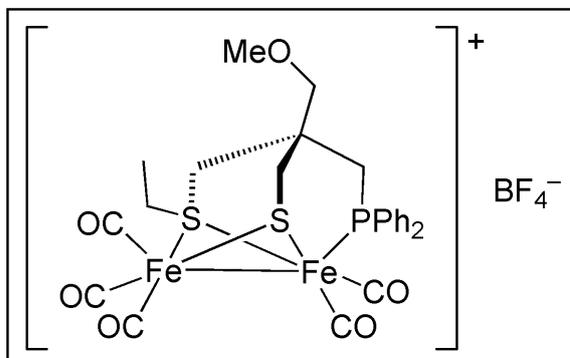
orange-farbener Feststoff

Zu einer Lösung von **2.15** (52 mg, 0.09 mmol) in DCM (3 ml) wird $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.12 ml, 0.87 mmol, 10 eq) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingengt. Das Produkt wird mit Diethylether ausgefällt, filtriert und mit Diethylether gewaschen. Man erhält einen orange-farbenen Feststoff. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 7.38\text{-}7.88$ (m, 10H, $H_{\text{arom.}}$), 3.39 (s, 2H, CH_2O), 3.29 (s, 3H; CH_3O), 2.66 (d, $^2J(\text{H};\text{H}) = 15.2$ Hz, 2H, CH_2S), 2.47 (d, $^2J(\text{H};\text{H}) = 15.2$ Hz, 2H, CH_2S), 2.19 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 11.5$ Hz, 2H, CH_2P), -14.75 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 6.4$ Hz, 1H, $\text{Fe}_2(\mu\text{-H})$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (80.95 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 53.41$ (FePPh_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2110vs (CO), 2059vs (CO), 2049vs (CO), 2021vs (CO), 1975s (CO), 1031 (BF_4^-).

2.2.2.15 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{2.10Et-H})]^+(\text{BF}_4^-)$ (2.17) $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}_2$ $M = 716.07 \text{ g mol}^{-1}$

rote Kristalle

Verbindung **2.17** wird durch Etherdiffusion in eine Chloroformlösung aus Komplexverbindung **2.16** und 20 Äquivalenten $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erhalten. Nach zwei Wochen bilden sich rote Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet sind.

2.3 Zusammenfassung

Für die Synthese neuartiger Modellsysteme für FeFe-Hydrogenasen wurden die beiden Liganden **2.4** und **2.10** dargestellt (Abbildung 2.21). Verbindung **2.4** ist ausgehend von Pentaerythritol in drei Stufen mit mäßigen bis guten Ausbeuten zugänglich. Der Ligand wurde eingehend mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Verbindung **2.10** ist bereits literaturbekannt. Die Synthese wurde in leicht modifizierter Form ausgehend von Pentaerythritol in 6 Stufen sehr gut reproduziert. Die Charakterisierung dieses Liganden und seiner Zwischenstufen erfolgte durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit den publizierten Literaturdaten. Beide Substanzen sind im Multigrammmaßstab zugänglich.

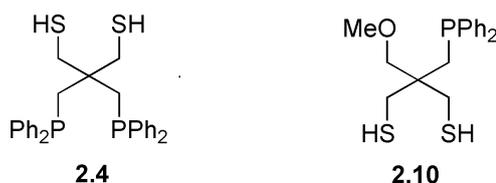
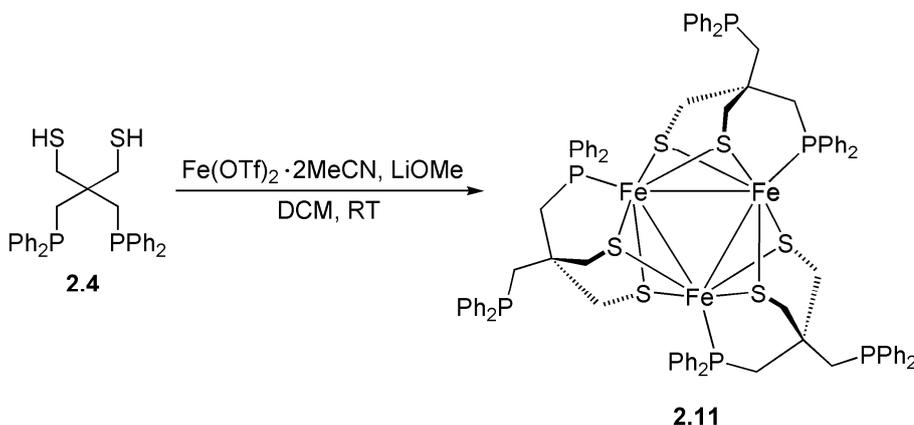


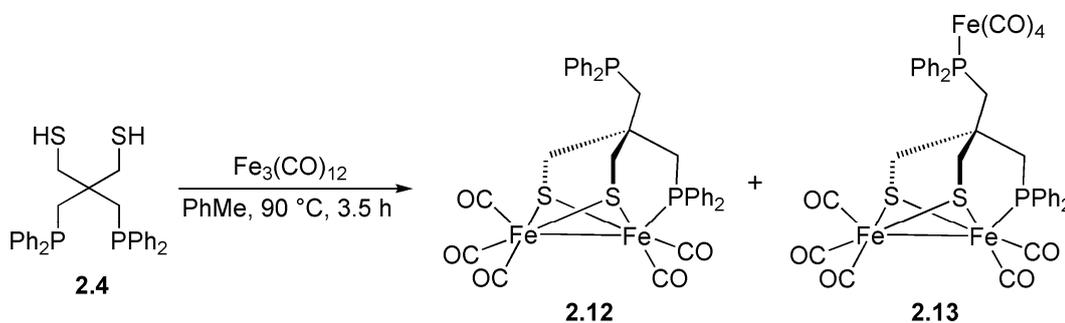
Abbildung 2.21: Synthetisierte Liganden **2.4** und **2.10**.

Um das Koordinationsverhalten von **2.4** gegenüber Eisen zu untersuchen, wurde der Ligand zunächst mit einem Eisen(II)-Vorläufer umgesetzt. Aus dieser Reaktion resultierte der Eisen(II)-Cluster $[\text{Fe}_3(\text{2.4}_{-2\text{H}})_3]$ **2.11** mit S_2P -Koordination des Liganden (Schema 2.14). Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung ergab einen trinuklearen Eisenkomplex, dessen Fe_3 -Kern ein gleichseitiges Dreieck mit sehr kurzen Fe–Fe-Bindungslängen bildet. Die Elementaranalyse steht im Einklang mit der molekularen Zusammensetzung der untersuchten Kristalle.



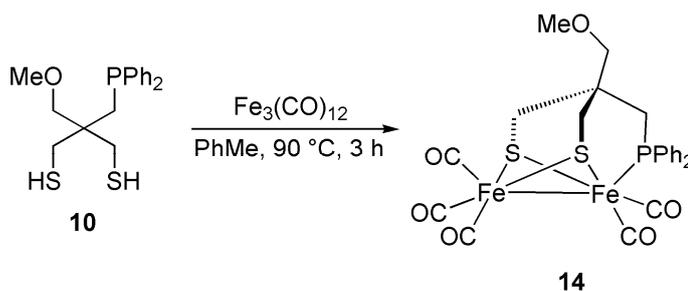
Schema 2.14: Darstellung des trinuklearen Eisen(II)-Komplexes **2.11**.

Um den Strukturmerkmalen des aktiven Zentrums von FeFe-Hydrogenasen nahe zu kommen, wurde Verbindung **2.4** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zur Reaktion gebracht. Dabei wurden die beiden Eisen-Schwefel-Cluster **2.12** und **2.13** in einem Verhältnis von 2.5 : 1 (**2.12** : **2.13**) erhalten (Schema 2.15). Während **2.12** noch eine freie Phosphangruppe besitzt, koordiniert diese in **2.13** an ein $\text{Fe}^0(\text{CO})_4$ -Fragment. Die Zusammensetzung des erhaltenen Materials wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalytik bestätigt. Die erhaltenen Kristallstrukturen beider Verbindungen zeigen sehr gute strukturelle Übereinstimmungen mit dem aktiven Zentrum von FeFe-Hydrogenasen hinsichtlich der ersten Koordinationssphäre und der Fe–Fe- bzw. Fe–S-Abstände.



Schema 2.15: Darstellung der Eisen-Schwefel-Cluster **2.12** und **2.13**.

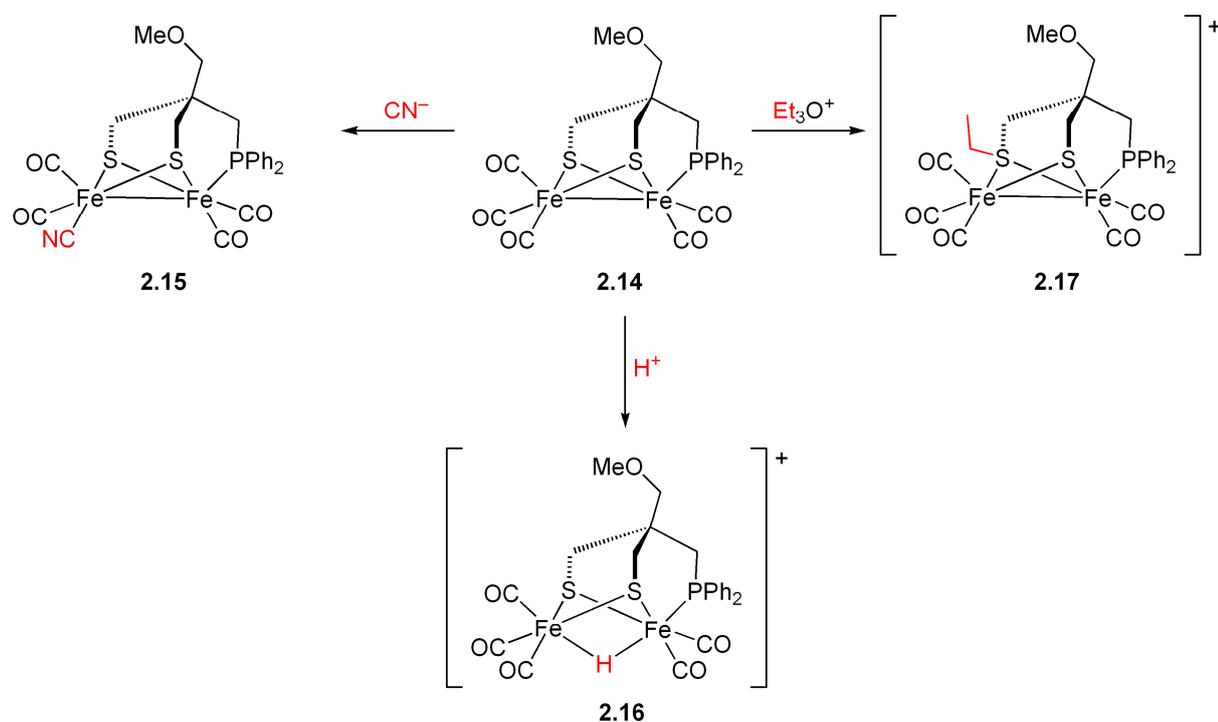
Bisher waren jegliche Trennungsversuche von **2.11** und **2.12** mit dem Ziel der Isolierung brauchbarer Mengen erfolglos, wodurch eingehende Untersuchungen hinsichtlich Protonierbarkeit, Redoxverhalten und elektrokatalytischer Wasserstofferzeugung aus Protonen verhindert wurden. Um eine zusätzliche Koordination eines $\text{Fe}(0)$ -Fragments wie in Verbindung **2.13** zu verhindern, wurde Ligand **2.10** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ umgesetzt; bei diesem ist formal gegenüber Verbindung **2.4** eine Phosphangruppe gegen eine Methoxyfunktion ausgetauscht. Die Reaktion lieferte Komplex **2.14** als einziges isolierbares Produkt (Schema 2.16).



Schema 2.16: Darstellung des dinuklearen Eisenkomplexes **14**.

Verbindung **2.14** wurde vollständig spektroskopisch und durch Verbrennungsanalyse bzw. Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Cluster gibt in sehr guter Manier wichtige strukturelle Parameter des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenasen wieder.

Verbindung **2.14** lässt Reaktionen mit Cyaniden und Protonen zu (Schema 2.17): Die Umsetzung mit Cyaniden führte zu einem einfachen Carbonyl-Cyanid-Austausch am distalen Eisenzentrum. Mehrfachsubstitution der Carbonylliganden durch Cyanidanionen gelang hingegen nicht. Die Protonierung des Clusters mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ergab die μ -verbrückte Hydridspezies **2.16**. Ferner wurde während Kristallisationsversuchen mit **2.16** in Anwesenheit eines Überschusses des Protonierungsreagenzes die Bildung der S-ethylierten Spezies **2.17** beobachtet. Vermutlich diente Triethyloxoniumkation als Ethylierungsreagenz, welches sich aus der verwendeten Säure $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bildete.

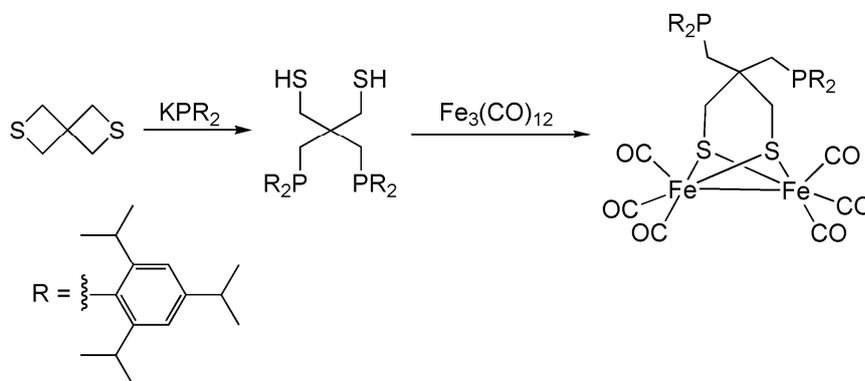


Schema 2.17: Überblick über die Reaktivität von Komplexverbindung **2.14**.

Elektrochemische Untersuchungen von **2.14** ergaben unter anderem einen quasireversiblen Einelektron-Reduktionsprozess bei $E_{1/2} = -2.03 \text{ V}$ für das $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^0$ -Redoxpaar. Die sukzessive Zugabe von 1–3 Äquivalenten $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ führte zu einem Anstieg des gemessenen Stromes bei diesem Potenzial. Dieser Stromanstieg zeigt einen elektrokatalytischen Reduktionsprozess für die Bildung von Wasserstoff aus Protonen mit **2.14** als Katalysator an. Für die elektrokatalytische Wasserstoffherzeugung wurde ein ECCE-Mechanismus angenommen.

2.4 Ausblick

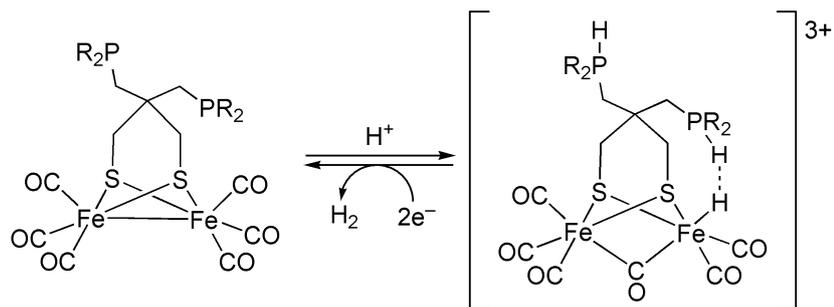
Ein Problem der vorliegenden Arbeit war die Formierung eines trinuklearen Nebenproduktes bei der Umsetzung des Liganden **2.4** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ durch zusätzliche Koordination eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes an die zweite Phosphanfunktion. Daher sollte in weiterführenden Arbeiten die sterische Abschirmung der Phosphangruppen drastisch erhöht werden. Eine Möglichkeit wäre die Umsetzung der Spiroverbindung **2.3** mit Kalium-bis[2,4,6-tris(1-methylethyl)phenyl]phosphid nach Schema 2.18. Anschließende Umsetzung mit Trieisendodecacarbonyl könnte wegen beträchtlichen sterischen Anspruchs verhindern, dass die Phosphangruppen an Eisen koordinieren.



Schema 2.18: Mögliche Synthese eines FeFe-Komplexes mit sterisch sehr anspruchsvollen Phosphanresten. Durch den erhöhten sterischen Anspruch sollte eine Koordination an die Eisenzentren verhindert werden.

Nun wäre es denkbar, dass wegen unterbleibender Phosphan-Koordination Säuren die Phosphanzentren und den Eisenkern protonieren, sodass durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton am Phosphanrest und dem Hydridoliganden eine terminale Hydridspezies stabilisiert werden kann (Schema 2.18).^[28] Da terminale Hydridspezies eine höhere katalytische Aktivität und ein geringeres Überpotential aufweisen, ließe sich auf diesem Weg die elektrochemische Wasserstoffherzeugung wahrscheinlich deutlich verbessern.^[19, 26]

Da im Zuge des Katalysekreislaufs der FeFe-Hydrogenase eine $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Paarung die katalytisch aktive Spezies ist, sollte im folgenden Schritt die Ligandensphäre der Eisenzentren dahingehend modifiziert werden, dass Eisen in der Oxidationsstufe +2 besser stabilisiert werden kann. Durch Austausch mehrerer Carbonylliganden gegen reine σ -Donoren wie beispielsweise Amine oder Phosphane sollte dies möglich sein. In solch einer Situation wäre dann auch die heterolytische Spaltung von Wasserstoff denkbar.



Schema 16: Denkbare Protonierung eines neuen Modellsystems (Hinreaktion) und dessen elektrokatalytische Wasserstoffherzeugung (Rückreaktion).

2.5 Literatur

- [1] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- [2] N. Wang, M. Wang, L. Chen, L. Sun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059.
- [3] R. Gunther, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 97.
- [4] R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Driess, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 143.
- [5] P. Schobber, R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *131*, 1407.
- [6] R. Soltek, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *131*, 1417.
- [7] M. A. Petrukhina, C. Henck, B. Li, E. Block, J. Jin, S.-Z. Zhang, R. Clerac, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 77.
- [8] H. Fujihara, K. Imaoka, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 465.
- [9] H. B. Schurink, *Org. Synth.* **1943**, *2*, 476.
- [10] W. Tan, X. Zhao, Z. Yu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5395.
- [11] G. Huttner, J. Strittmatter, S. Sandhöfer in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier Ltd., Oxford, **2004**, *Bd. 1*, 297.
- [12] M. Razavet, S. C. Davies, D. L. Hughes, J. E. Barclay, D. J. Evans, S. A. Fairhurst, X. Liu, C. J. Pickett, *Dalton Trans.* **2003**, 586.
- [13] A. Müller, E. Diemann in: *Comprehensive Coordination Chemistry*, Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **1987**, *Bd. 2*, 515.
- [14] M. Kim, J. Han, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2949.
- [15] H.-R. Gao, T. C. W. Mak, B.-S. Kang, B.-M. Wu, Y.-J. Xu, Y.-X. Tong, X.-L. Yu, *J. Chem. Res. S* **1996**, 186.
- [16] B. Kang, J. Peng, M. Hong, D. Wu, X. Chen, L. Weng, X. Lei, H. Liu, *J. Chem. Soc.* **1991**, 2897.
- [17] C.-R. Lee, I.-J. Hsu, H.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *Compt. Rend. Chim.* **2012**, *15*, 237.
- [18] E. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrada, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [19] N. Wang, M. Wang, L. Chen, L. Sun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059.

- [20] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1995**.
- [21] X. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1641.
- [22] G. Hogarth in: *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Elsevier Ltd., Amsterdam, **2007**, *Bd. 6*, 221.
- [23] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13.
- [24] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [25] B. E. Barton, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *230*, 16834.
- [26] J. M. Camara, T. B. Rauchfuss, *Nature Chemistry* **2011**, *1*.
- [27] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12158.
- [28] M. Bruschi, C. Greco, M. Kaukonen, M. Fantucci, U. Ryde, L. De Gioia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3503.
- [29] Ö. F. Erdem, L. Schwartz, M. Stein, A. Silakov, S. Kaar-Ghumann, P. Huang, S. Ott, E. J. Reijerse, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1475.
- [30] M. E. Carroll, B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18843.
- [31] R. Zaffroni, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, L. De Gioia, G. Zampella, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19260.
- [32] B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2261.
- [33] S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2340.
- [34] G. Zampella, P. Fantucci, L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10909.
- [35] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [36] X. Zhao, C.-Y. Chiang, M. L. Miller, M. V. Rampersad, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 518.
- [37] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savént, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3982.
- [38] R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J. H. Reibenspies, M. P. Saviaga, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004.
- [39] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, M. Bénard, M.-M. Rohmer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6573.
- [40] L.-C. Song, M.-Y. Tang, F.-H. Su, Q.-M. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1130.

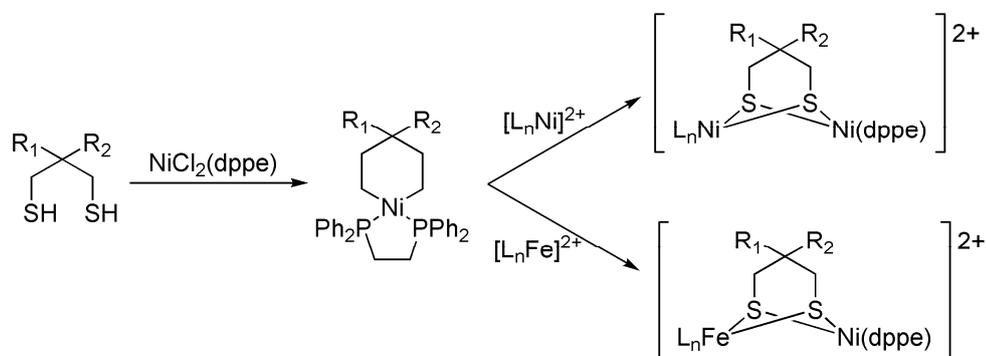
- [41] L.-C. Song, C.-G. Li, J. Gao, B. S. Yin, X. Luo, X.-G. Zhang, H.-L. Bao, Q.-M. Hu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4545.
- [42] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
- [43] R. B. Schaller, M. E. Munk, E. Pretsch, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1996**, *36*, 239.
- [44] C. Steinbeck, S. Krause, S. Kuhn, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **2003**, *43*, 1733.
- [45] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**; b) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [46] Agilent Technologies, CRYALISPRO Software System, Intelligent Data Collection and Processing Software for Small Molecule and Protein Crystallography, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford (Vereinigtes Königreich), **2010**.
- [47] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [48] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [49] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [50] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466.
- [51] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148.

3 Hydrogenasemodellsysteme mit neuen tetrapodalen, pentadentaten Thiol- Imin-Liganden

3.1 Allgemeiner Teil

3.1.1 Konzept

Eine Strategie für den Aufbau von Modellsystemen für FeNi-Hydrogenasen besteht in der Synthese mononuklearer Dithiolat-Nickel(II)-Komplexe durch Reaktion von 1,3-Propandithiolatderivaten mit $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$. Die anschließende Umsetzung mit geeigneten Vorläufern liefert NiNi- und FeNi-Komplexe, die stark an das aktive Zentrum der FeNi-Hydrogenasen erinnern (Schema 3.1).^[1]



Schema 3.1: Synthesestrategie zum Aufbau von Nickel-Nickel- und Eisen-Nickelkomplexen ausgehend von 1,3-Propandithiolderivaten.

Auf diesem Weg erhält man Zugang zu zahlreichen FeNi-Systemen mit Metallzentren in den Oxidationsstufen +1 und +2.^[1, 2] Auch gemischt-valente Fe^{II}Ni^I-Komplexe sind beschrieben.^[3] Allerdings wurden auf diesem Weg bisher keine gemischt-valenten Modellsysteme mit M^{II}M^{III}-Paarung erhalten, wie sie im aktiven Zentrum im Ni-C-Zustand gefunden wurde.^[4, 5] Nun stellt sich die Frage, wie die Ligandensphäre modifiziert werden muss, um in dinuklearen FeNi-Systemen das Eisen- bzw. Nickelzentrum in der Oxidationsstufe +3 zu stabilisieren. Diese Fragestellung und entsprechende Lösungsansätze bilden den Kern dieses Teils der vorliegenden Arbeit.

Betrachtet man die Koordinationsumgebung des Eisens im aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenasen näher, stellt man fest, dass sich das Eisenzentrum in oktaedrischer Koordinationsumgebung befindet (Abbildung 3.1). Allerdings unterscheiden sich sämtliche vermutete Zustände der FeNi-Hydrogenase nur in der Natur des Liganden X, während der Rest der Ligandensphäre um das Eisenzentrum unverändert bleibt. Diese Situation ist auch bei

Eisenkomplexen tetrapodale-pentadentater Koordinationskappen bekannt, die das Eisenion in eine quadratisch-pyramidale Koordination zwingen, während die sechste Koordinationsstelle flexibel durch verschiedene Coliganden besetzt werden kann.^[6]

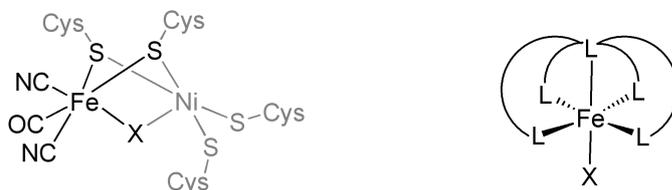


Abbildung 3.1: Darstellung der oktaedrischen Koordinationsumgebung des Eisenzentrums in den FeNi-Hydrogenasen (links). Der Coligand X variiert je nach Zustand der Hydrogenase. Vergleichend ist schematisch ein pentadentater Ligand mit koordiniertem Eisen dargestellt (rechts). Der Coligand X lässt sich variieren.

Ein in diesem Sinne interessantes tetrapodal-pentadentates Ligandensystem ist die von Grohmann *et al.* konzipierte Verbindung „Py₃N₂“ (Abbildung 3.2). Dieser Ligand stabilisiert sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Komplexe in quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebung, wobei verschiedene Coliganden variabel die sechste Koordinationsstelle belegen können.^[7] Substituiert man formal die Aminfunktionen durch Thiolfunktionen, so erhält man die analoge Verbindung „Py₃(SH)₂“, die eine unter Berücksichtigung der in Schema 3.1 formulierten Synthesestrategie vielversprechende Vorläuferverbindung für neue Komplexe mit FeNi-Paarungen ist (Abbildung 3.2). Insbesondere die Fragestellung, ob dieser Ligand Fe^{II}Ni^{II}- und Fe^{III}Ni^{II}-Paarungen mit pentadentaten Eisenzentren zu stabilisieren vermag, wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

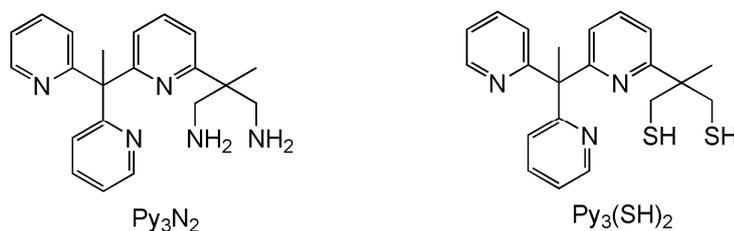


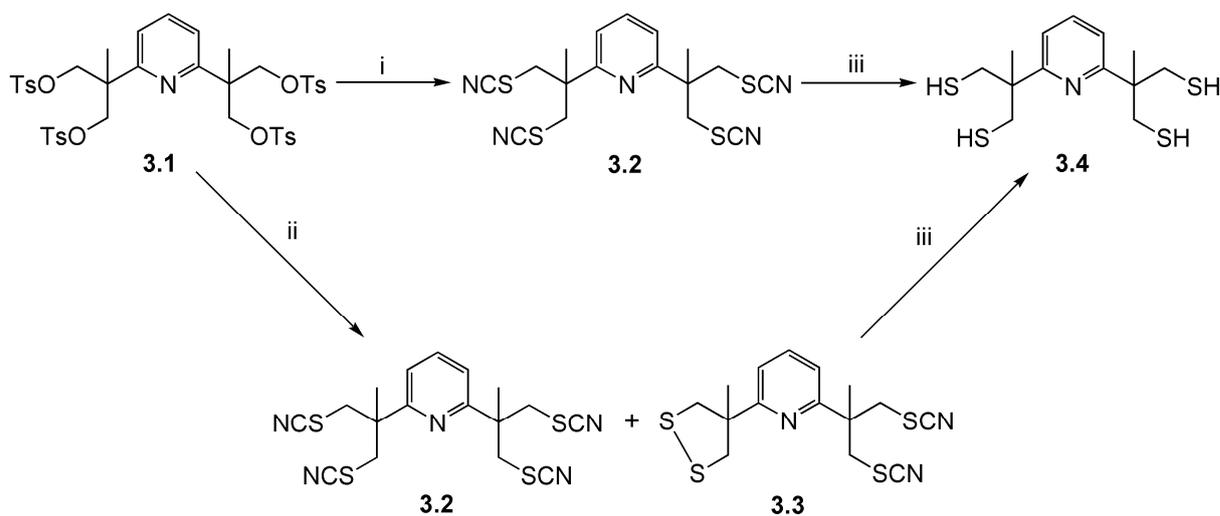
Abbildung 3.2: Der von Grohmann *et al.* konzipierte Ligand Py₃N₂ (links) und der Zielligand Py₃(SH)₂ (rechts) im Vergleich.

Neben dem Aufbau von FeNi-Systemen ist ferner die Synthese von FeFe-Verbindungen mit Py₃(SH)₂ und dem analogen Ligandensystem Py(SH)₄ Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

3.1.2 Synthese der Liganden

3.1.2.1 2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-dithiol) (Py(SH)₄, **3.4**)

Der Zielligand Py(SH)₄ ist ausgehend vom entsprechenden Tetratosylat **3.1** durch Standardmethoden in größeren Mengen herstellbar. Die Syntheseroute ist in Schema 3.2 dargestellt.



Schema 3.2: Synthese von Py(SH)₄ **3.4**. i: KSCN, DMF, 130 °C, 18 h, Stickstoffatmosphäre; ii: KSCN, DMF, 130 °C, 18 h, Normalatmosphäre; iii: LiAlH₄, ET₂O/THF, 0 °C → RT, 16 h.

Die Darstellung des Tetratosylats **3.1** ist bereits etabliert und ausführlich beschrieben.^[8] Da das Tetratosylat bereits in ausreichenden Mengen zur Verfügung stand, konnte auf die aufwendige Synthese von **3.1** verzichtet werden.

Durch nukleophile Substitution der Tosylatgruppen gegen Kaliumthiocyanat^[9] in entgastem DMF bei 130 °C unter Luftausschluss wird das Tetrathiocyanat **3.2** nach säulenchromatographischer Reinigung als gelblicher Feststoff isoliert. Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden bestätigen die erfolgreiche Umsetzung: Die Bande der C≡N-Streckschwingung der Thiocyanatfunktionen erscheint im IR-Spektrum bei 2149 cm⁻¹ als starke, scharfe Bande. Eine für Isothiocyanate charakteristische Doppelbande im Bereich von 2140–2080 cm⁻¹ wurde nicht beobachtet, sodass die Bildung von Isothiocyanatfunktionen ausgeschlossen werden kann.^[10] Zusätzlich findet sich im ¹³C-Spektrum (50.32 MHz, CDCl₃, RT) das Kohlenstoffsignal der Thiocyanatgruppen bei 112.35 ppm und somit im typischen Bereich für Thiocyanatreste wieder. Des Weiteren ist im Massenspektrum (EI, 70 eV) der erwartete Molekülionenpeak mit einer Intensität von 14 % bei m/z = 419 zu erkennen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (200 MHz, CDCl_3 , RT) zeigt die Signale der diastereotopen Methylenprotonen als zwei Dubletts bei 3.38 ppm und 3.69 ppm (Abbildung 3.3 oben). Ihre Kopplungskonstante von $^2J(\text{H,H}) = 13.5$ Hz liegt im erwarteten Bereich. Das Singulett für die Methylprotonen (1.72 ppm) und das Signalmuster im aromatischen Bereich (7.36–7.91 ppm) zeigen C_{2v} -Symmetrie der Verbindung an.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Luft durch, erhält man nach säulenchromatographischer Trennung neben **3.2** Verbindung **3.3** als interessantes Nebenprodukt. Da das Dithiocyanat **3.3** aufgrund der unterschiedlichen 2-Methylpropanylsubstituenten in 2- und 6-Position des Pyridinringes keine C_{2v} -Symmetrie besitzt, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, RT, CDCl_3) des Nebenprodukts die Singuletts zweier inäquivalenter Methylgruppen bei 1.61 ppm und 1.74 ppm (Abbildung 2 unten). Ferner sind vier Dubletts der zwei verschiedenen Paare diastereotoper Methylenprotonen bei 3.19 ppm ($^2J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz) und 3.67 ppm ($^2J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz) bzw. 3.34 ppm ($^2J(\text{H,H}) = 13.3$ Hz) und 3.72 ppm ($^2J(\text{H,H}) = 13.3$ Hz) erkennbar. Die Protonen des Pyridins in 3- und 5-Position sind ebenfalls chemisch voneinander verschieden und spalten durch eine Kopplung untereinander und die zu dem Proton in 4-Position je zu einem Dublett vom Dublett bei 7.28 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz) und 7.41 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz) auf. Das Proton in 4-Position erscheint wegen der nahezu identischen Kopplungskonstante zu den benachbarten Protonen als Triplet bei 7.77 Hz ($^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz). Das Signal der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung der Thiocyanatfunktionen erscheint im IR-Spektrum bei 2144 cm^{-1} als scharfe, intensive Bande.

Durch Umkristallisation von **3** aus DCM/Hexan werden Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet sind. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert lösemittelfrei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich und werden nicht diskutiert.

Die direkte Transformation von 1,3-Dithiocyanatopropanen zu den entsprechenden 1,2-Dithiolanen ist mittels Reagenzien wie Tetrabutylammoniumfluorid,^[11] Natriummethanolat^[12] und Natriumhydroxid^[13] durchführbar und bereits beschrieben. Jedoch finden sich keine weiteren Beispiele, wo wie im vorliegenden Fall Luftsauerstoff für diesen chemischen Prozess verantwortlich ist.

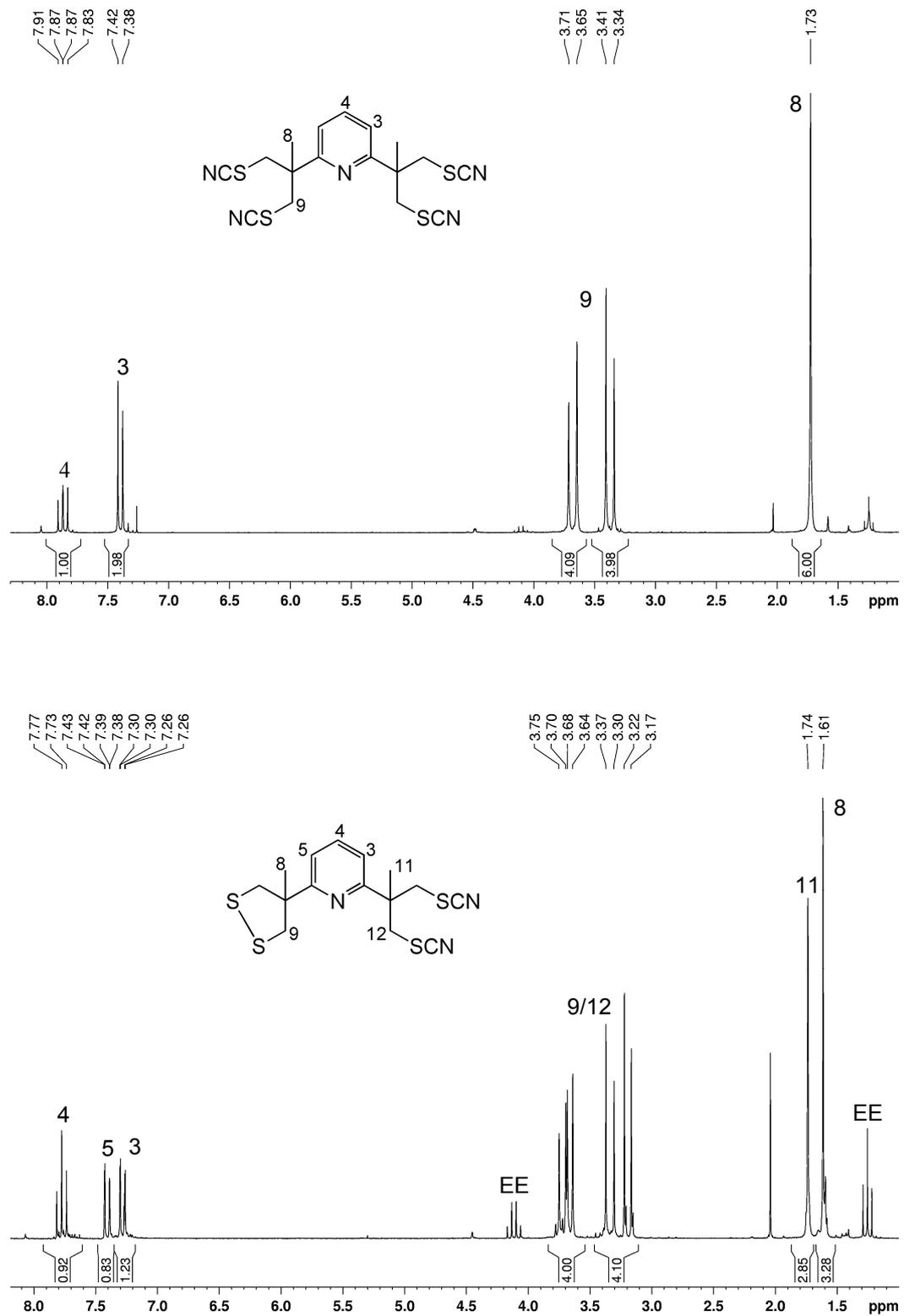


Abbildung 3.3: Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃) des Tetrathiocyanats **3.2** (oben) und des Nebenprodukts **3.3** (unten) in CDCl₃.

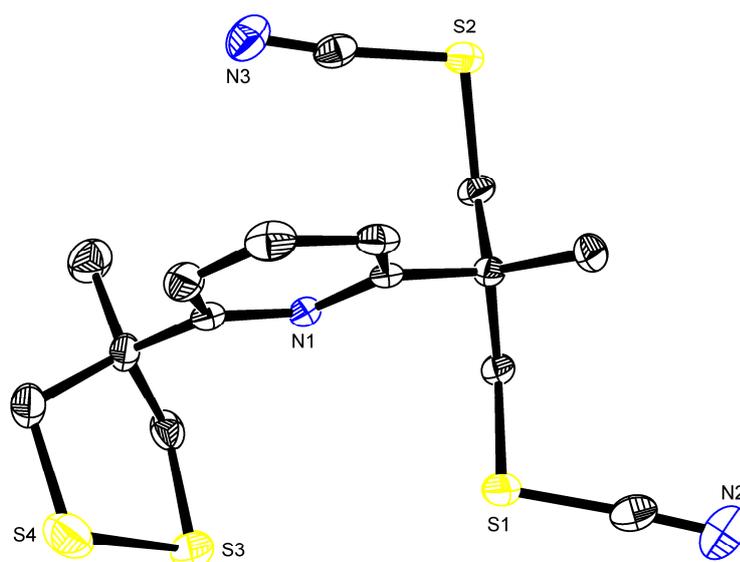


Abbildung 3.4: Kristallstruktur des Nebenprodukts **3.3**. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Sowohl das Tetrathiocyanat **3.2** als auch das Nebenprodukt **3.3** reagieren bereitwillig mit Lithiumaluminiumhydrid in THF bei 0°C zum gewünschten Tetrathiol Py(SH)₄ **3.4** in guten Ausbeuten (Schema 3.2). Nach Aufarbeitung und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* erhält man ein gelbes, nahezu geruchloses Öl, welches sehr gut in Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, THF und MTBE löslich ist. Unlöslich ist der Ligand in Methanol, Hexan und Pentan. Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, RT) sind die charakteristischen Signale der diastereotopen Methylenprotonen bei 3.17 ppm (²*J*(H,H) = 13.2 Hz, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 4 H) und 2.88 ppm (²*J*(H,H) = 13.2 Hz, ³*J*(H,H) = 9.1 Hz, 4 H) zu zwei Dubletts vom Dublett (dd) aufgespalten (Abbildung 6). Die Thiolprotonen erscheinen wegen ihrer leicht unterschiedlichen Kopplung zu den inäquivalenten Methylenprotonen als schlecht aufgelöstes Dublett vom Dublett bei 1.09 ppm (³*J*(H,H) = 8.2 Hz, ³*J*(H,H) = 9.1 Hz, 4 H). Das Signalmuster der Pyridinprotonen sowie der äquivalenten Methylprotonen zeigen C_{2v}-Symmetrie des Moleküls an. Die Integralstufenhöhen bestätigen das erwartete Verhältnis, sodass die Bildung einer oder zweier Dithiolanfunktionen als Nebenprodukt ausgeschlossen werden kann. Unterstützt werden die Daten durch ¹³C-NMR-Spektroskopie, die das Fehlen der Thiocyanatfunktion aus der Vorstufe zeigen.

Das Ziel, den Imin-Tetrahiolliganden Py(SH)₄ **3.4** zu synthetisieren, wurde erreicht. Ausgehend vom Tetratosylat **3.1** erhält man die Zielverbindung **3.4** innerhalb von 2 Stufen in einer Gesamtausbeute von 38%. Ferner kann die Synthese im Multigrammmaßstab durchgeführt werden. Im Vergleich zu den bereits untersuchten tetrapodal-pentadentaten

Ligandensystemen PyN_4 und PyP_4 ^[6] verspricht der Zielligand $\text{Py}(\text{SH})_4$ eine Reihe weiterer interessanter Eigenschaften hinsichtlich der Koordination an Übergangsmetallen. Schwefel-dominierte Ligandensysteme wie $\text{Py}(\text{SH})_4$ sind interessant für die Modellierung schwefelhaltiger Metalloenzyme wie Hydrogenasen und Nitrogenasen.^[14] Die ersten Koordinationsversuche an Eisen sind in Kapitel 3.3 beschrieben.

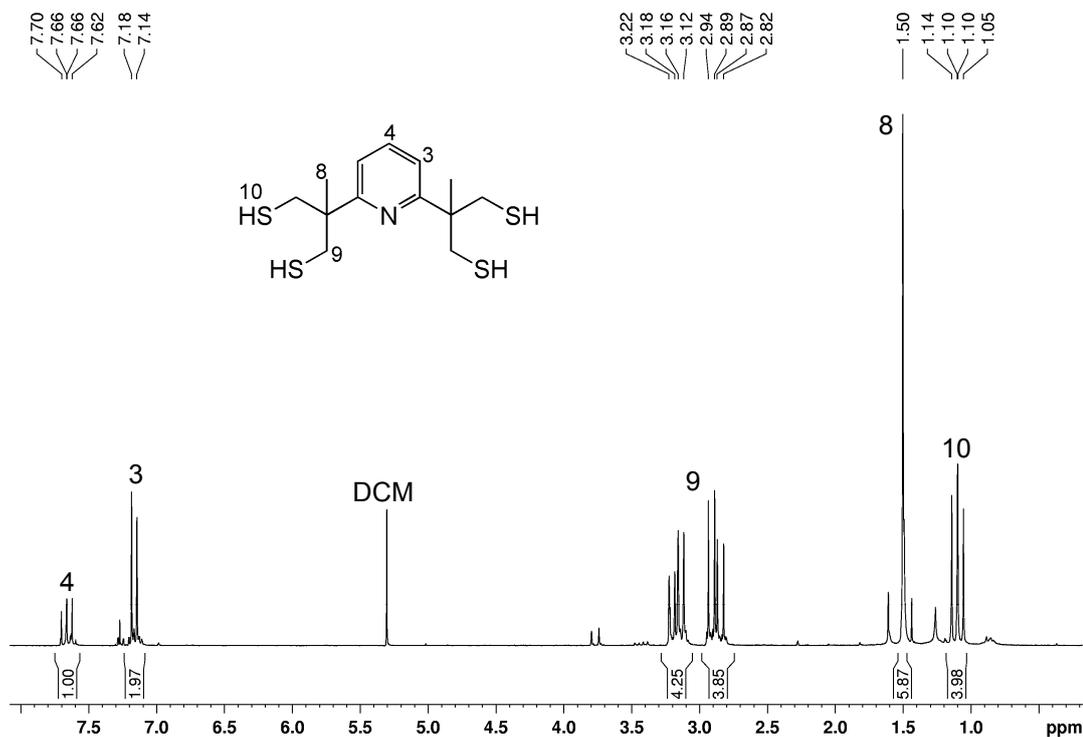
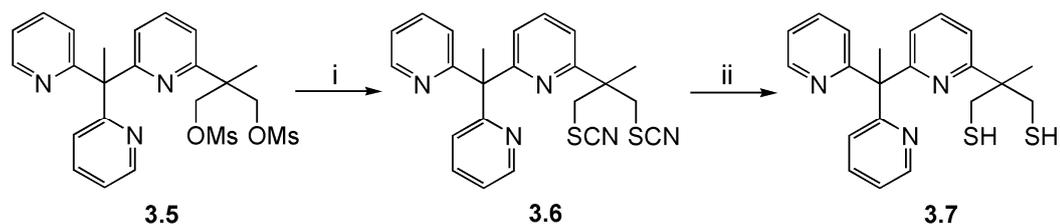


Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, RT, CDCl_3) des Zielliganden $\text{Py}(\text{SH})_4$ **3.4**.

3.1.2.2 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-dithiol ($\text{Py}_3(\text{SH}_2)$, **3.7**)

Ausgehend vom Dimesylat **3.4** (rationaler Name: {6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}2-methyl-1,3-propandiol-dimethansulfonat) erfolgt die Synthese des Zielliganden **3.7** über 2 Stufen. Schema 3.3 gibt einen Überblick über den Syntheseverlauf.



Schema 3.3: Synthese von $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ **7**. i: KSCN , EtOH , RT, 3 h; ii: NaBH_4 , EtOH , RT, 1 h.

Die Darstellung des Dimesylats **3.5** erfolgt ausgehend von 2-Ethylpyridin auf Grundlage der Arbeiten von *A. Ünal* und wird nicht näher erläutert.^[7]

Die Einführung der Schwefelfunktionen geschieht durch nukleophile Substitution des Dimesylats mit KSCN in siedendem Ethanol.^[9] Nach wässriger Aufarbeitung und Ausrühren des Rohprodukts in wenig Diethylether fällt **3.6** in moderaten Ausbeuten elementaranalysenrein an. Alle Daten der verwendeten spektroskopischen Methoden bestätigen die erfolgreiche Umsetzung. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, RT) als auch das ¹³C-NMR-Spektrum (50.32 MHz, CDCl₃, RT) lässt sich mit der gewünschten Verbindung in Einklang bringen. Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Reaktion des Tetratosylats **3.1** mit KSCN fanden sich in diesem Fall keine Hinweise auf die Entstehung eines Dithiolans.

Den Zielliganden erhält man schließlich durch Reduktion von **3.6** mit NaBH₄ in siedendem Ethanol. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man das Dithiol in sehr guten Ausbeuten. Die Substanz liegt als gelbes Öl vor, das in den gängigen Lösemitteln wie Methanol, Ethanol, THF, DCM, Chloroform, Acetonitril löslich ist. In unpolaren Medien (Hexan, Pentan) besteht keine Löslichkeit.

Die Auswertung der analytischen Daten liefert zufriedenstellende Ergebnisse. Das ESI-Massenspektrum der Zielverbindung zeigt den Molekülionenpeak in protonierter Form mit einer Intensität von 100 % bei $m/z = 382$. Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, RT) des Liganden ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Ein sehr aussagekräftiges Indiz liefern die Signale der diastereotopen Methylenprotonen. Diese erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum infolge ihrer Kopplung untereinander und zu den Thiolprotonen jeweils als Dublett vom Dublett bei 2.67 ppm und 2.91 ppm. Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{H,H}) = 13.2$ Hz und $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz bzw. 9.1 Hz liegen im erwarteten Bereich. Die Resonanzen der Thiolprotonen selbst erscheinen bei 1.00 ppm als Dublett vom Dublett ($^3J(\text{H,H}) = 9.1, 8.8$ Hz). Ferner liefern die chemisch inäquivalenten Methylprotonen je ein Singulett bei 1.40 und 2.32 ppm. Die Integralstufenhöhen spiegeln die für das Zielmolekül erwarteten Verhältnisse wieder. Die ¹³C-NMR-Spektroskopie (50.32 MHz, CDCl₃, RT) steht ebenfalls im Einklang mit der Struktur der Zielverbindung **3.7**.

Die Elementaranalytik ergab bisher Abweichungen über der Toleranzgrenze. Weitere Reinigungsversuche des Substrats schlugen fehl, da sich Verbindung **3.7** offenbar sowohl auf Kieselgel als auch auf Aluminiumoxid langsam zersetzt. Auch versuchte Destillation und pH-abhängige Extraktion führten zu keinem Ergebnis. Allerdings ist die Reinheit für Folgereaktionen ausreichend, daher wurden auf weitere Reinigungsversuche verzichtet.

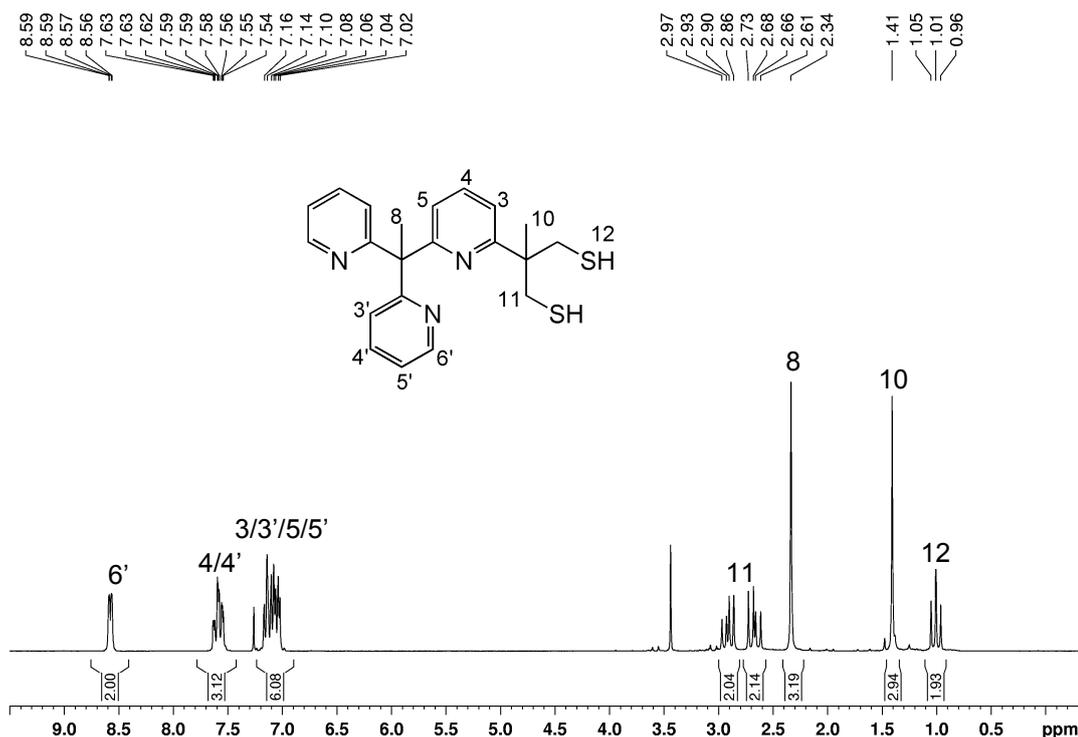
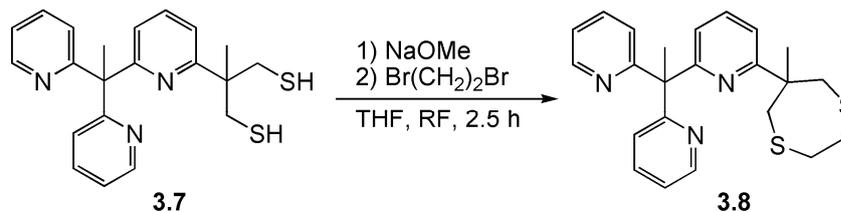


Abb. 3.7: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, RT, CDCl_3) des Liganden $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ **3.7**.

Mit Verbindung **3.7** wurde eine neue pentadentate Koordinationskappe mit einem Imin-Thiol-Donorsatz synthetisiert, die im Anbetracht der Verbrückungstendenz der Schwefeldonoren gezielten Zugang zu polynuklearen Metallkomplexen verspricht. Dabei steht derzeit der Aufbau heteronuklearer Komplexe, insbesondere von Modellsystemen für FeNi-Hydrogenasen, im Vordergrund und wird in den Kapiteln 3.1.5 und 3.1.6 behandelt.

3.1.2.3 2-(1-(6-(6-Methyl-1,4-dithiepan-6-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin ($\text{Py}_3\text{S}_2\text{Et}$, **3.8**)

Die Darstellung des Liganden **3.8** ausgehend von **3.7** ist in Schema 3.4 illustriert.



Schema 3.4: Darstellung des Liganden $\text{Py}_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_2$ **3.8**

Nach Deprotonierung des Liganden **3.7** mit NaOMe in THF wird 1,2-Dibromethan zu der Lösung hinzuge tropft und die Reaktionsmischung 2.5 h am Rückfluss erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel erhält man Verbindung **8** in sehr guten Ausbeuten als gelbes Öl. Der Ligand ist in gängigen Lösemitteln wie THF, DCM, Chloroform, Methanol, Acetonitril, Essigester sehr gut löslich. Keine Löslichkeit besteht in unpolaren Medien wie Pentan.

Alle verwendeten Analysemethoden bestätigen den Erfolg der Reaktion. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , RT) zeigt eindeutig das Fehlen der Thiolprotonen des Eduktes (Abbildung 3.8). Auch die Signale des AB-Systems der diastereotopen Methylenprotonen erscheinen infolge der fehlenden Thiolprotonen als zwei Dubletts bei 3.42 ppm und 3.00 ppm ($^2J(\text{H,H}) = 14.6$ Hz). Neu hinzugekommen ist ein Singulett bei 2.87 ppm, welches die Protonen der Ethylenbrücke anzeigt. Der Bereich der aromatischen Protonen zeigt das für das Tripyridylsystem typische Signalmuster.

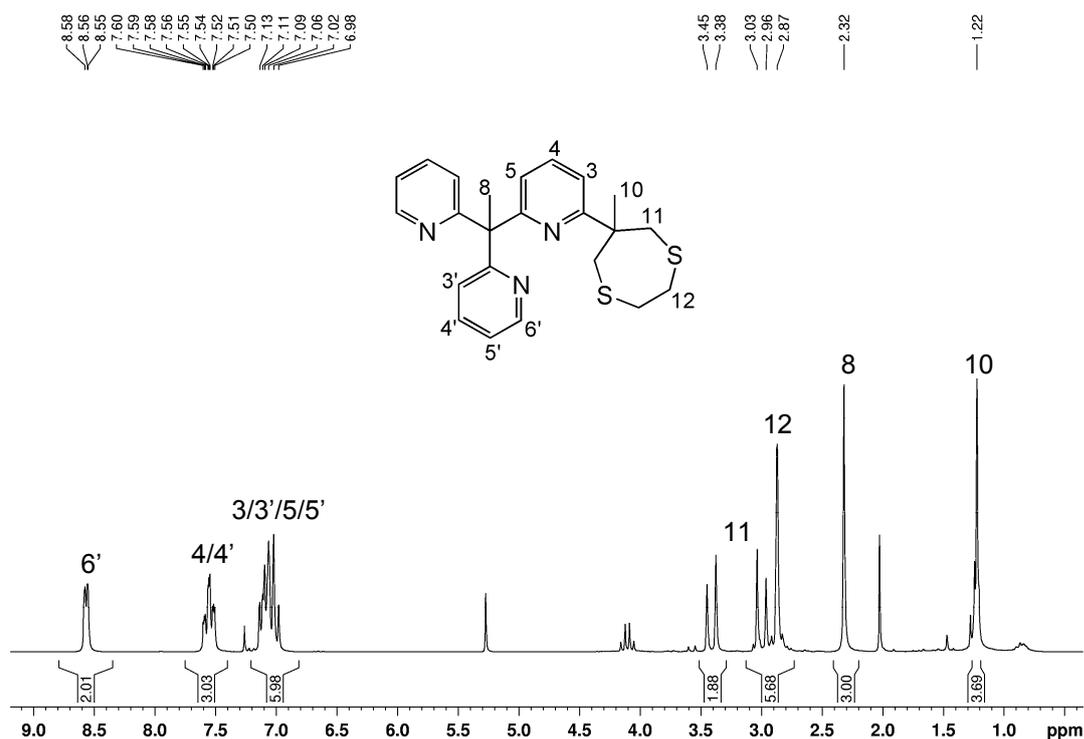


Abb. 3.8: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (200 MHz, RT, CDCl_3) von **3.8**.

Die Massenspektrometrie (ESI-MS) zeigt das Signal des Moleküliions bei $m/z = 408.15$ als $[\text{M}+\text{H}]^+$. Auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie unterstützt diese Befunde, sodass die Bildung des Zielliganden **3.8** zweifelsfrei bestätigt ist.

Verbindung **3.8** fungiert als ein Ligandsystem mit einem N_3S_2 -Donorsatz, das im Vergleich zu $Py_3(SH)_2$ 7 Metalle nicht mehr verbrückend koordinieren und somit mononukleare Metallkomplexe zugänglich machen sollte. Auch die elektronischen Verhältnisse koordinierter Metalle ändern sich drastisch, da die Donorstärke der Schwefelatome erheblich verringert wird. Da dem weiterhin die ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften des Tripyridylsystems gegenüberstehen, resultieren Komplexe mit einer geringeren Elektronendichte im Metallzentrum (vgl. Kap 3.7). Die Erforschung der daraus resultierenden Änderungen der chemischen Eigenschaften der zu erwartenden Metallkomplexe verspricht weitere Schritte in Richtung der Modellierung natürlicher Metalloenzyme.

3.1.3 Eisenkomplexe von $Py(SH)_4$ (**3.4**)

3.1.3.1 Umsetzung von **3.4** mit Fe(II)-Vorläufer

Die Arbeitsgruppe um *Sellmann* veröffentlichte ein „ PyS_4 “ genanntes bipodales Ligandsystem, welches wie Verbindung **3.4** über einen NS_4 -Donorsatz verfügt (Abbildung 3.9).^[15] In weiteren Veröffentlichungen wurde das Koordinationsverhalten dieses Liganden gegenüber Eisen, Nickel und Ruthenium beschrieben.^[16-20]

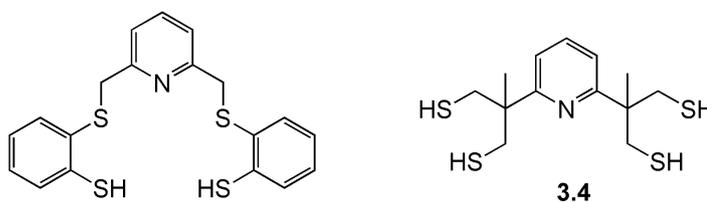


Abb. 3.9: Der von *Sellmann* konzipierte Ligand (links) und $Py(SH)_4$ **3.4** (rechts) im Vergleich.

Der von *Sellmann* et al. beschriebene Ligand bildet definierte Metallkomplexe mit Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Zentren und fungiert als pentadentater Chelator. Die 6. Koordinationsstelle kann vielfältig mit kleinen Molekülen besetzt werden. So binden beispielsweise die Rutheniumkomplexe eine Reihe „nitrogenaserelevanter“ Moleküle wie CO, NO, N_2H_4 , N_2H_2 und NH_3 .^[16, 17]

Verbindung **3.4** besitzt im Vergleich zu „ PyS_4 “ vier statt zwei Thiolatfunktionen, wodurch sich die Elektronendichte an koordinierenden Metallzentren ändern sollte. Ferner würde **3.4** im Falle oktaedrischer Koordination eines Metallions als tetrapodaler 6-Ring-Chelator fungieren, während das PyS_4 -System Metalle als bipodaler 5-Ring-Chelator koordiniert. Um

der Frage nachzugehen, welchen Einfluss diese Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität resultierender potenzieller Metallkomplexe haben, wurde das Koordinationsverhalten an Eisen(II) untersucht.

Deprotoniert man Ligand **3.4** mit Lithiummethanolat in Methanol und gibt eine methanolische Lösung eines Äquivalents FeCl_2 hinzu, so entsteht umgehend ein grau-brauner Niederschlag. Nach Filtration und Waschen des Feststoffes zeigt sich allerdings, dass das isolierte Material unlöslich in allen gängigen Lösemitteln und an Luft pyrophor ist. Denkbar ist eine Reduktion des Eisen(II)-Vorläufers zu Eisen(0) unter Bildung von Disulfidbrücken zwischen den Schwefelfunktionen des Liganden.

3.1.3.2 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PyS}_4)]$ (**3.9**)

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, ist die Reaktion von 1,3-Propandithiolderivaten mit Dodecacarbonyltriseisen eine gängige Methode, um dinukleare Eisen(I)-Carbonylkomplexe zu erhalten. Beispielsweise beschrieben *Liu* und *Pickett* die Synthese und Reaktivität eines Pentacarbonyl-Dieisen(I)-Komplexes mit einem NS_2 -Donorsatz, dessen Ligand Verbindung **3.4** ähnlich ist (Abbildung 3.10).^[21]

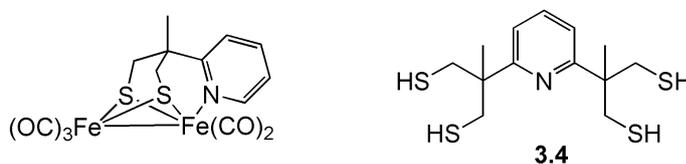
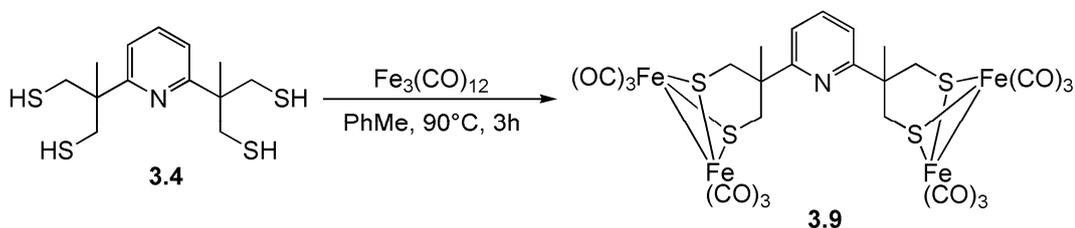


Abbildung 3.10: Der Komplex von *Liu* und *Pickett* (links) und $\text{py}(\text{SH})_4$ **3.4** (rechts) im Vergleich

Im Gegensatz zu dem von *Liu* und *Pickett* verwendeten Ligandensystem ist bei Verbindung **3.4** der Pyridinring nicht nur in 2-Position, sondern auch in 6-Position an je einen Substituenten mit einem 1,3-Propandithiolmotiv geknüpft. Demnach sollte es möglich sein, durch analoge Reaktionsführung aus **3.4** und Dodecacarbonyltriseisen ein System mit zwei Fe(I)-Fe(I) -Einheiten nach Schema 3.5 zu generieren. Dieses Molekül besäße demnach zwei aktive Zentren, an denen Wasserstoff ausgehend von Protonen elektrokatalytisch erzeugt werden kann. Das freie Stickstoffatom als zusätzliches basisches Zentrum könnte ähnlich wie der Azadithiolatligand im aktiven Zentrum der FeFe -Hydrogenasen die elektrokatalytische Wasserstofferzeugung unterstützen, sodass im Vergleich zu Systemen mit nur einer Fe-Fe -Einheit eine verstärkte katalytische Wirkung denkbar ist.

Die Umsetzung des Liganden mit Dodecacarbonyltriseisen geschieht in Toluol bei 90°C (Schema 3.5). Während der Reaktion ist deutliche Gasentwicklung (CO) erkennbar, die Farbe

schlägt von grün nach rot-braun um. Nach dreistündigem Rühren wird Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel gereinigt. Man erhält die erwartete Komplexverbindung **3.9** als roten Feststoff; die Ausbeute beträgt 17 %.



Schema 3.5: Synthese des $[\text{Fe}_2\text{S}_2]_2$ -Clusters **3.9**.

Die Reinheit des erhaltenen Materials stellte sich nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen als nicht befriedigend heraus. Ein höherer Anteil an unidentifizierbaren paramagnetischen Verunreinigungen macht eine Auswertung der NMR-Spektren unmöglich. Auch durch weitere Reinigungsversuche (Säulenchromatographie, Umkristallisation, Sublimation) konnten keine für Folgeuntersuchungen notwendige Mengen des Materials in genügender Reinheit erhalten werden.

Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie und röntgenanalytische Untersuchungen des erhaltenen Materials bestätigen allerdings den Erfolg der Reaktion. Das Massenspektrum von **3.9** (EI, 70 eV) zeigt das Signal des Radikalkations des Moleküls bei $m/z = 875$ (2). Die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen führt unter anderem zu Signalen bei $m/z = 791$ (8, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$) und $m/z = 539$ (60, $[\text{M}-12\text{CO}]^+$).

Die IR-Spektroskopie (KBr-Pressling) von Komplex **3.9** liefert die charakteristischen Signale der CO-Schwingungen als intensive Banden zwischen 1900 und 2100 cm^{-1} (Abbildung 3.11). Nach gruppentheoretischen Vorhersagen sind für ein C_{2v} -symmetrisches $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_6]$ -Fragment fünf Banden für die CO-Schwingungen zu erwarten. Im IR-Spektrum sind allerdings nur vier Banden aufgelöst, da sich zwei Banden bei ca. 2030 cm^{-1} zu einer Bande mit einer erkennbaren Schulter überlagern.

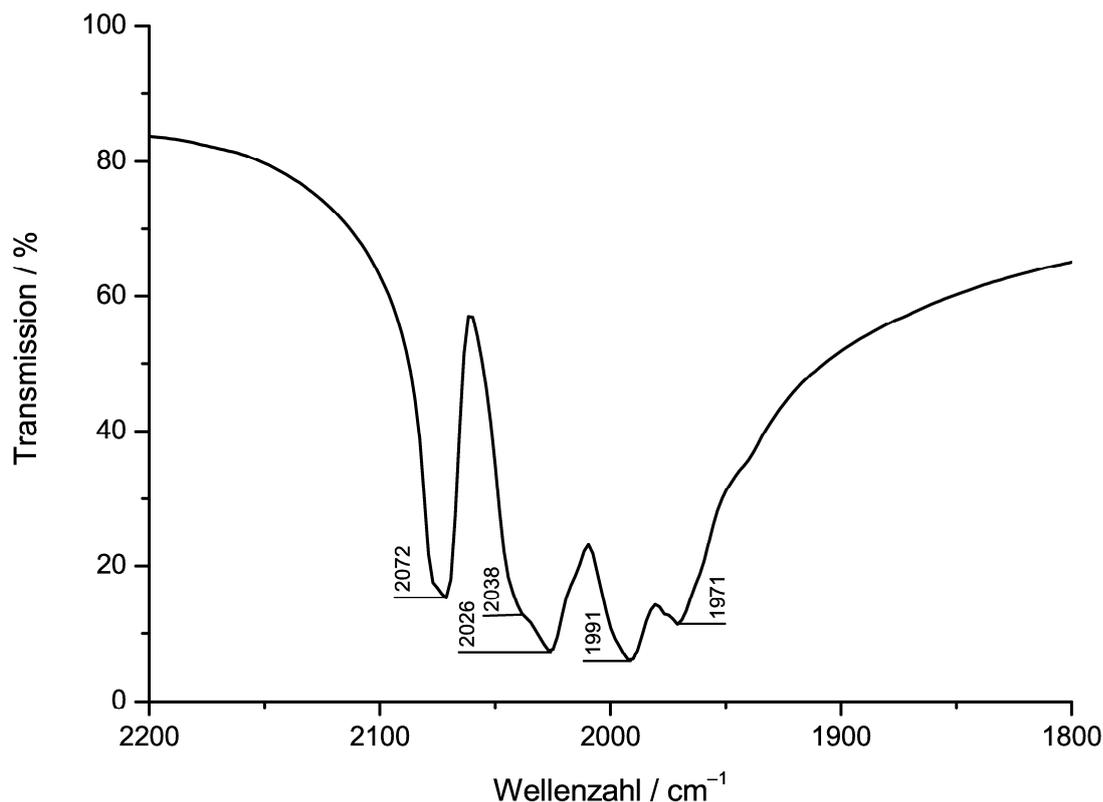


Abbildung 3.11: Ausschnitt des IR-Spektrums von Komplexverbindung **3.9**.

Durch Abkühlen einer heiß gesättigten Hexanlösung von **3.9** konnten einige wenige Einkristalle erhalten werden, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren. Die Kristallstruktur von **3.9** ist in Abbildung 3.12 abgebildet. Das Molekül kristallisiert lösemittelfrei in der Raumgruppe $P2_1/n$. Jedes Eisenzentrum ist tetragonal pyramidal von drei Kohlenstoffatomen der Carbonylliganden und zwei Schwefelatomen koordiniert, die Schwefeldonoren befinden sich dabei an den Ecken der tetragonalen Grundfläche. Durch die Ausbildung der Fe–Fe-Bindung benachbarter Eisenatome sind diese um 0.38 Å (Fe1, Fe4) bzw. 0.42 Å (Fe2, Fe3) aus der tetragonalen Ebene in Richtung des apicalen CO-Liganden verschoben. Die beiden Fe(I)–Fe(I)-Einheiten nehmen bezüglich des Pyridinrings eine antiperiplanare Anordnung ein, sodass größtmöglicher Abstand zwischen diesen beiden Einheiten erreicht wird. Der Diederwinkel zwischen den beiden Methylgruppen beträgt 170°.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 aufgelistet und stimmen mit den publizierten Daten ähnlicher [Fe₂S₂]-Clusterverbindungen überein.^[21-26] Die Fe–Fe- und Fe–S-Abstände sind mit den entsprechenden Bindungslängen vergleichbar, die im aktiven Zentrum von FeFe-Hydrogenasen gefunden wurden.^[27]

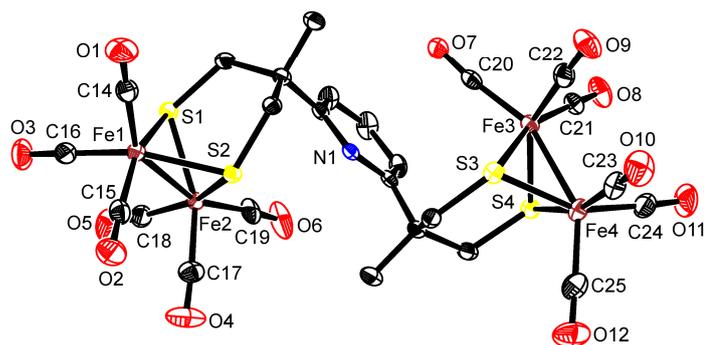


Abb. 3.12: Kristallstruktur von **3.9**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Komplex **3.9**. Zum Vergleich sind zusätzlich die Fe–Fe- und Fe–S-Distanzen des aktiven Zentrums der FeFe-Hydrogenase von *D. desulfuricans* aufgelistet.^[27]

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe1–C14	1.799(2)	C14–Fe1–S1	103.24(7)
Fe1–C15	1.798(2)	C15–Fe1–S1	156.39(8)
Fe1–C16	1.804(2)	C16–Fe1–S1	87.81(8)
Fe1–S1	2.2583(6)	C16–Fe1–C15	93.69(10)
Fe1–S2	2.614(6)	S1–Fe1–S2	83.78(2)
Fe1–Fe2	2.4934(4)	Fe2–Fe1–S1	55.98(7)
Fe–Fe (Protein)	2.6	C14–Fe1–Fe2	148.68(8)
Fe–S (Protein)	2.3	C16–Fe1–Fe2	102.26(8)

3.1.4 Eisenkomplexe von $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ (**3.7**)

3.1.4.1 Umsetzung mit Eisen(II)-Salzen

Zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens an Eisen(II) wurde Verbindung **3.7** zunächst mit 2 Äquivalenten NaOMe in Methanol deprotoniert. Tropft man zu dieser gelben Lösung eine Lösung von $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2$ in Methanol hinzu, so verfärbt sich die Lösung umgehend zu einem intensiven Rot. Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen der Reaktionslösung unter ESI-Bedingungen konnten drei Eisenkomplexspezies des Liganden **3.7** nachgewiesen werden: ein mononuklearer Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\mathbf{3.7}_{-2\text{H}})]^+$

($m/z = 435.05$) und zwei polynukleare Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\mathbf{3.7}_{-2\text{H}})_2]^{2+}$ ($m/z = 463.02$) bzw. $[\text{Fe}_3(\mathbf{3.7}_{-2\text{H}})_3]^{2+}$ ($m/z = 652.58$) (Abbildung 3.13 oben). Die Simulationen der Signale dieser vermuteten Spezies stimmen in der Hochauflösung sehr gut mit den gemessenen Signalen überein (Abbildung 3.13 unten).

Sämtliche Bemühungen, die massenspektrometrisch nachgewiesenen Reaktionsprodukte zu isolieren, erwiesen sich bisher als fruchtlos, sodass keine weiteren analytischen Daten erhoben werden konnten. Auch die Verwendung anderer Eisen(II)-Vorläufer führte zu keinen Verbesserungen. Im Unterschied zu Verbindung **3.4** kommt es aber bei der Umsetzung mit Eisen(II)-Vorläufern zu keinen unerwünschten Redoxreaktionen, sondern offenbar zur Bildung definierter Eisenkomplexe.

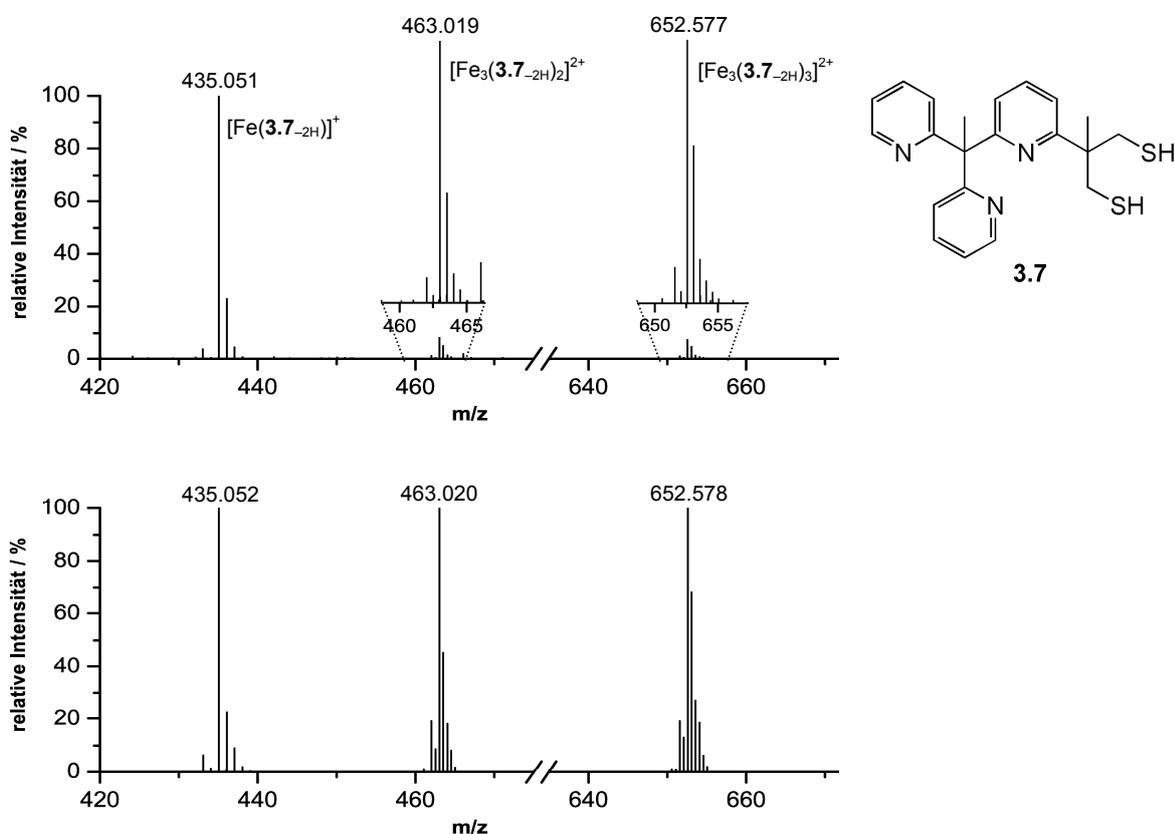
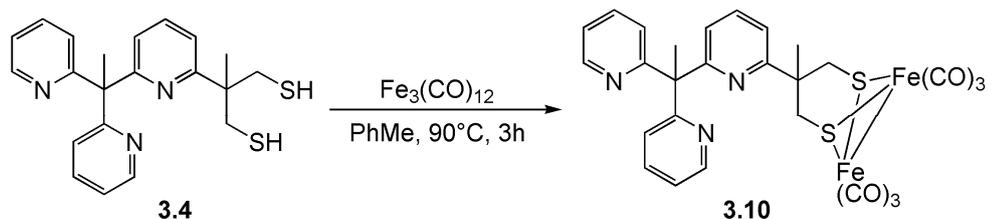


Abbildung 3.13: Ausschnitt des Massenspektrums (ESI) der Reaktionslösung nach der Umsetzung des Liganden **3.7** mit einem Eisen(II)-Salz. Es wird die Bildung eines mononuklearen und zweier trinuklearer Komplexe nachgewiesen. Zum besseren Verständnis ist rechts der Ligand **3.7** abgebildet.

3.1.4.2 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{Py}_3\text{S}_2)]$ (**3.10**)

Auch bei Verbindung **3.7** wurde die Umsetzung mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ untersucht, um ein neues Strukturmodell für FeFe-Hydrogenasen nach Schema 3.7 zu erhalten.



Schema 3.7: Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PyS}_4)]$ **3.11**

Die Reaktionsführung verläuft analog zur Synthese von $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PyS}_4)]$ **3.9** unter Einsatz eines Äquivalents $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Auch hier konnte die nötige Reinheit für aussagekräftige NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht erzielt werden. Das Massenspektrum (ESI) zeigt neben dem Signal des deprotonierten Liganden ($m/z = 380.12$) das Molekülkation in protonierter Form bei $m/z = 659.96$. Im IR-Spektrum sind die Resonanzen der Carbonylliganden als sehr starke Banden bei 2029 cm^{-1} , 1990 cm^{-1} und 1967 cm^{-1} erkennbar. Durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Hexanlösung wurden Einkristalle erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Aufgrund der Unvollständigkeit der erhaltenen Messdaten lässt sich zwar die Konnektivität des erhaltenen Komplexes ergründen, genaue Aussagen über Bindungslängen und -winkel lassen sich derzeit jedoch nicht treffen. Abbildung 3.14 ist demnach nur als vorläufige Kristallstruktur zu betrachten.

Wie leicht in Abbildung 3.14 zu erkennen ist, ist keiner der Pyridinringe an der Koordination der Dieiseneinheit beteiligt. Ihre Orientierung sollte es jedoch zulassen, ein zusätzliches Metallion zu komplexieren.

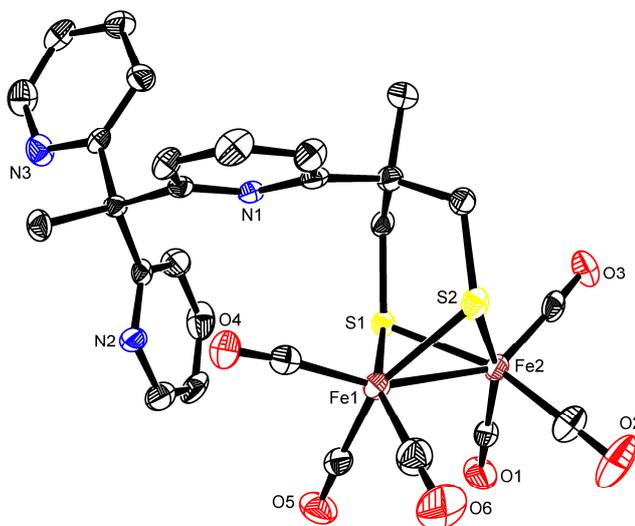
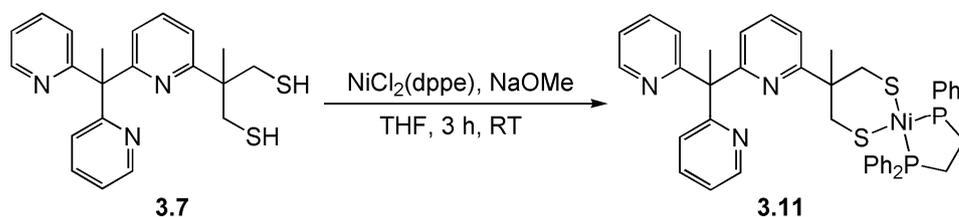


Abb. 3.14: Vorläufige Kristallstruktur von **3.10**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

3.1.5 Nickelkomplexe von $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ (3.7)

3.1.5.1 $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)]$ (3.11)

Die Darstellung des einkernigen Nickelkomplexes **3.11** gelang durch Umsetzung von **3.7** mit $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ und NaOMe in THF nach Schema 3.8. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung erhält man **3.11** in guten Ausbeuten als orangefarbenen Feststoff. Massenspektrometrisch (ESI-MS) wurde neben der gewünschten Verbindung ($m/z = 836.16$) auch die zweikernige Nickelverbindung $[\text{Ni}_2(\text{Cl})(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)]^+$ nachgewiesen. Die Bildung dieses Nebenproduktes lässt sich weitgehend unterdrücken, indem man während der Synthese den Nickelvorläufer im Unterschuss (0.9 eq) verwendet.



Schema 3.8: Darstellung des Nickelkomplexes **3.11**.

Durch Umkristallisieren von **3.11** aus Aceton werden innerhalb einiger Tage Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Abbildung 3.15 zeigt die Struktur von **3.11** im Festkörper. Verbindung **3.11** kristallisiert mit einem Acetonmolekül pro Komplexeinheit in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Wie erwartet ist das Nickelzentrum quadratisch-planar von zwei Schwefelatomen und zwei Phosphoratomen koordiniert. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Alle Werte liegen im erwarteten Bereich für quadratisch-planar koordinierte Nickelkomplexe.

Unterstützt werden die Befunde durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse, sodass der Erfolg der Reaktion zweifelsfrei ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten von **3.11** sind vielfältig. Denkbar ist der variable Aufbau von Metall-Nickel-Komplexen, die hinsichtlich der Aktivierung kleiner Moleküle von großem Interesse sind. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich neben der Darstellung zweikerniger Nickelsysteme auf die Synthese von Eisen-Nickel-Komplexen, die als Modellsysteme für FeNi-Hydrogenasen dienen sollen.

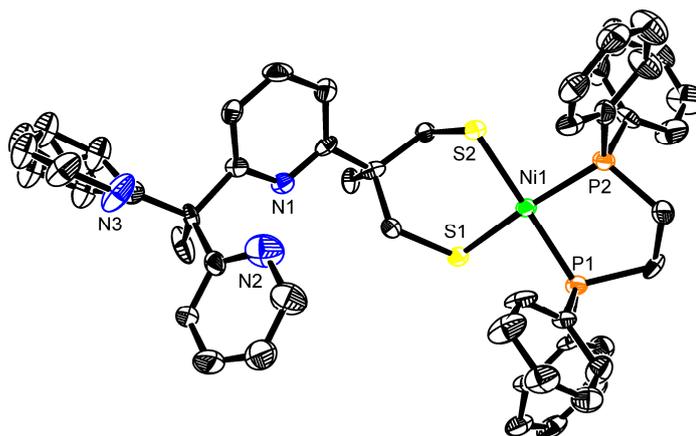


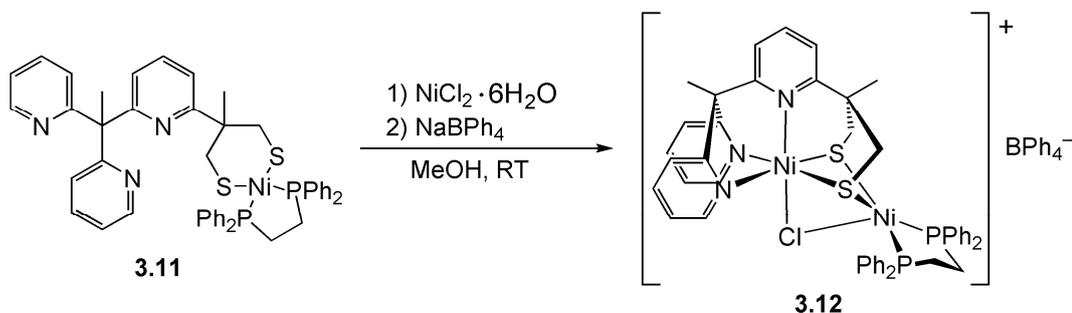
Abb 3.15: Kristallstruktur von **3.12**. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **3.12**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
S1–Ni1	2.193(2)	S1–Ni1–S2	96.28(7)
S2–Ni1	2.197(2)	S1–Ni1–P1	88.50(8)
P1–Ni1	2.160(2)	P1–Ni1–P2	87.63(8)
P2–Ni1	2.160(2)	P2–Ni1–S2	89.49(8)

3.1.5.2 $[\text{Ni}_2(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})](\text{BPh}_4)$ (**3.12**)

Gibt man zu einer methanolischen Lösung von Verbindung **3.11** $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinzu, beobachtet man eine deutliche Farbvertiefung der ursprünglich roten Lösung. Nach Anionenaustausch mit NaBPh_4 und Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man den dinuklearen Nickelkomplex **3.12** (Schema 3.9).



Schema 9: Synthese von Komplexverbindung **3.12**.

Die Festkörperstruktur des erhaltenen Materials wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Kristallstruktur des Komplexkations ist in Abbildung 3.16 dargestellt und steht im Einklang mit den Ergebnissen massenspektrometrischer und verbrennungsanalytischer Untersuchungen.

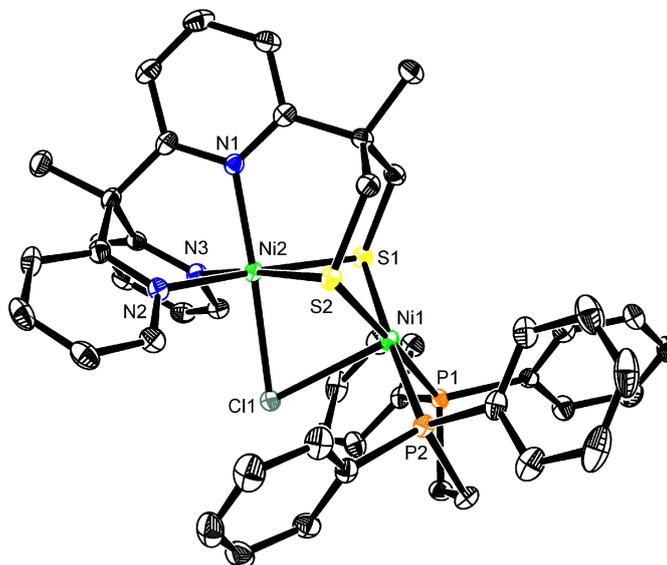


Abb. 3.16: Kristallstruktur des zweikernigen Nickelkomplexes **3.12**. Gegenanion, Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung **3.12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Acetonitrilmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Nickelzentren sind über zwei Schwefelatome und ein Chloridion verbrückt; aus den Ni–Cl-Bindungslängen ist zu folgern (Tabelle 3.3), dass der Chloridligand stärker mit dem oktaedrisch koordinierten Nickelzentrum Ni2 wechselwirkt als mit Ni1. Das Nickelion Ni1 ist quadratisch pyramidal von zwei Phosphoratomen, zwei Schwefelatomen und einem Chloridion koordiniert; die Phosphor- und Schwefelatome bilden die quadratische Ebene. Das zweite Nickelzentrum hingegen ist oktaedrisch von drei Stickstoffatomen, zwei Schwefelatomen und einem Chloridion umgeben. Die Stickstoffatome N2 und N3 bzw. die Schwefelatome spannen die tetragonale Ebene auf, N1 und Cl1 bilden die senkrecht zu der tetragonalen Ebene stehenden Achsen. Die rechteckige Grundfläche des Koordinationsoktaeders um Ni2 ist leicht in Richtung der Schwefelatome gestreckt: Die Bindungslängen zwischen Ni2 und den Schwefeldonoren sind ca. 17 % länger als die Abstände zwischen dem Nickelzentrum und den Stickstoffatomen, der Bindungswinkel S1–Ni2–S2 hingegen ist ca. 6 % kleiner als der Winkel N2–Ni2–N3. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des dinuklearen Nickelkomplexes **3.12**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Ni1–P1	2.1688(7)	P1–Ni1–S2	177.97(3)
Ni1–P2	2.1754(7)	P2–Ni1–S2	91.96(2)
Ni1–S1	2.2305(6)	S1–Ni1–S2	89.65(2)
Ni1–S2	2.2317(7)	S1–Ni1–Cl1	88.63(2)
Ni1–Cl1	2.6005(7)	N3–Ni2–N1	98.06(8)
Ni1–Ni2	2.8782(5)	N3–Ni2–N2	87.10(8)
Ni2–N1	2.0711(19)	S1–Ni2–N3	95.60(6)
Ni2–N2	2.046(2)	S1–Ni2–S2	82.24(2)
Ni2–N3	2.043(2)	S1–Ni2–Cl1	87.91(2)
Ni2–S1	2.3885(7)	N1–Ni2–Cl1	177.00(6)
Ni2–S2	2.3943(7)	Ni1–S1–Ni2	77.00(2)
Ni2–Cl1	2.4876(7)	Ni1–Cl1–Ni2	68.856(18)

Verbindung **3.12** zeigt, dass durch die Einführung des zweiten Nickelions der Ligand als pentadentate Koordinationskappe fungiert. Hier ist die sechste Koordinationsstelle durch ein Chloridion besetzt, jedoch ist eine Variation des Coliganden an dieser Position ähnlich wie bei PyN_4 und Py_3N_2 denkbar.^[6, 7] Ferner zeigt Verbindung **3.12**, dass aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Nickelzentren die Coliganden verbrückend koordinieren können. Kleine Moleküle wie zum Beispiel CO , N_3^- , O_2 könnten durch derartige Verbrückung und das Zusammenspiel zweier Metallzentren stärkere Aktivierung und dadurch höhere Reaktivität erfahren.

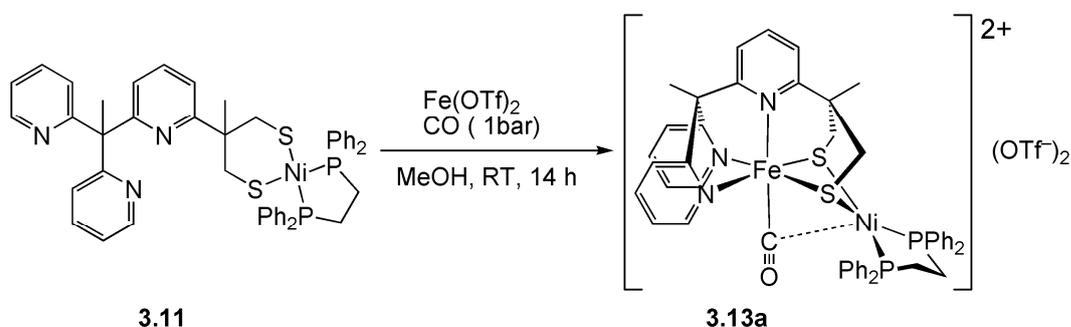
3.1.6 Eisen-Nickel-Komplexe von $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ (3.7)

3.1.6.1 $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{CO})](\text{OTf})_2$ (3.13a) und $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{CO})][\text{FeBr}_4]$ (3.13b)

Analog zu dem in Kapitel 3.1.5.2 beschriebenen Komplex **3.12** sollte es möglich sein, Verbindung **3.11** mit anderen Metallvorläufern umzusetzen, um auf diesem Weg heteronukleare Metall-Nickel-Verbindungen aufzubauen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Synthese von Eisen-Nickel-Komplexen, die als Modellverbindungen für FeNi-Hydrogenasen dienen sollen.

Da die Ligandhülle von FeNi-Hydrogenasen stark durch Carbonylliganden geprägt ist,^[28] wurde zunächst der Aufbau von Eisen-Nickel-Systemen ausgehend von **3.11** mit einer Carbonyleinheit als Coligand untersucht. Carbonylkomplexe können als Vorläuferkomplexe für eine Reihe neuer Metallkomplexe dienen, da sich Carbonylliganden leicht durch andere Liganden substituieren lassen. Auf Grundlage der Infrarotspektroskopie lassen sich weiterhin qualitative Aussagen über die Elektronendichte am Eisen treffen. Ein Vergleich mit anderen Carbonylkomplexen des Eisens liegt nahe.

Leitet man in eine Lösung von **3.11** und Fe(OTf)₂ in Methanol bei Raumtemperatur CO ein, entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der filtriert, mit Methanol gewaschen und anschließend durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung umkristallisiert wird. Erste analytische Untersuchungen weisen auf den gewünschten Carbonylkomplex **3.13a** hin (Schema 3.10).



Schema 3.10: Synthese des Carbonylkomplexes **3.13a**.

Im Massenspektrum ist das Signal der Zielverbindung **3.13a** als dikationische Spezies ($m/z = 459.56$, $[M]^{2+}$) mit einer relativen Intensität von 17 % deutlich zu erkennen. Der Basispeak ($m/z = 445.56$) entspricht dem decarbonylierten dikationischen Komplex $[M-CO]^{2+}$. In der Hochauflösung stimmen die Isotopenmuster der experimentell erhaltenen Signale mit dem simulierten Signalmuster sehr gut überein (Abbildung 3.17).

Einen weiteren Hinweis auf die Entstehung von **3.13a** bietet das Infrarotspektrum, das eine intensive Bande bei 1945 cm^{-1} zeigt, die im Bereich für koordinierte CO-Liganden liegt.^[10]

Verbrennungsanalytische Untersuchungen liefern allerdings für den Schwefelanteil Abweichungen über der Toleranzgrenze. Auch die NMR-Spektroskopie liefert keine befriedigenden Ergebnisse, da die Signale stark verbreitert und somit nicht interpretierbar sind. Ursache sind vermutlich paramagnetische Verunreinigungen.

Die Reaktion führt zwar zur Bildung der gewünschten Komplexverbindung **3.13a**, jedoch liegt diese verunreinigt vor. Auch die Ausbeuten (31 %) sind nicht befriedigend.

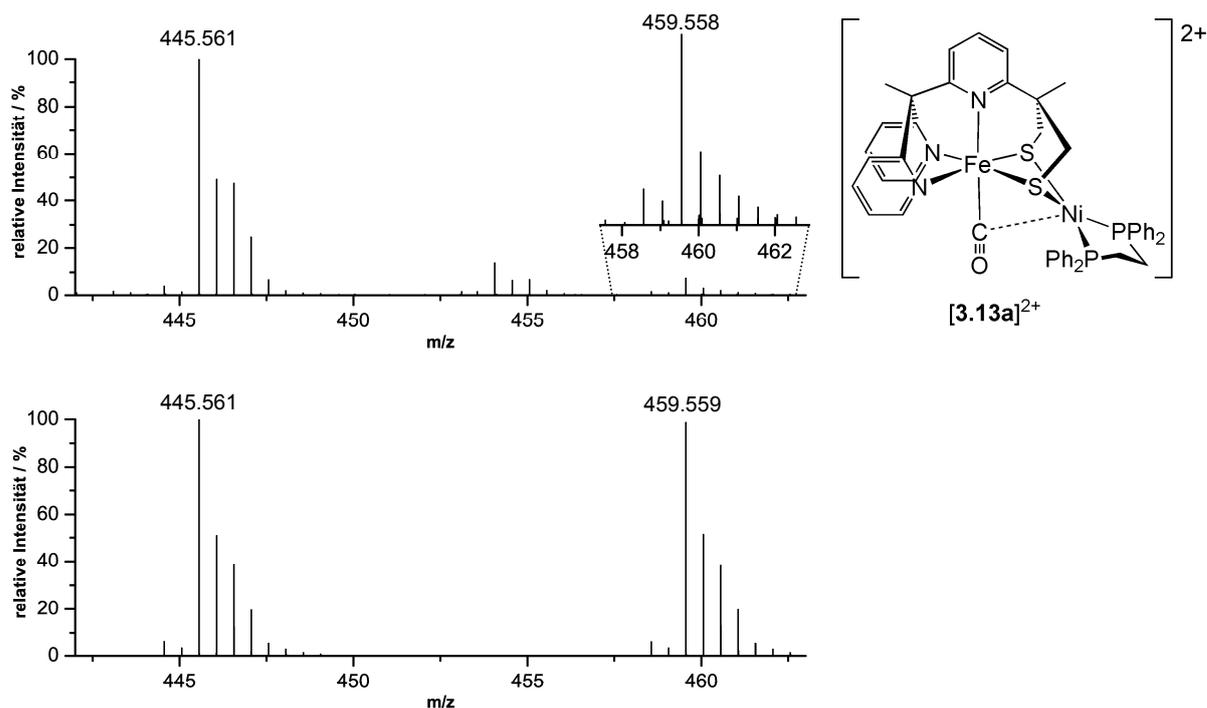
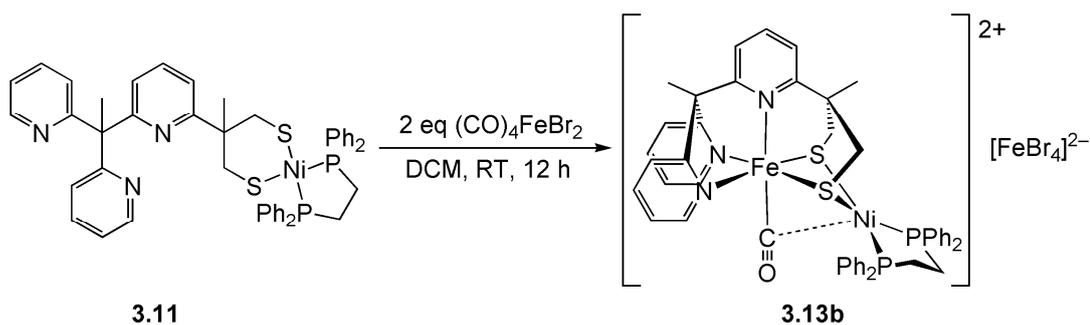


Abb. 17: Molekülionenpeak des Komplexkations ($m/z = 459.56$) und des decarbonylierten Komplexkations ($m/z = 445.56$) von **3.13a** im gemessenen (oben) und simulierten (unten) ESI-Massenspektrum. Das Molekülkation $[3.13a]^{2+}$ ist rechts abgebildet.

Deutlich bessere Erfahrungen werden bei der Umsetzung des Nickelkomplexes **3.11** mit $(CO)_4FeBr_2$ nach Schema 3.11 gemacht. Vorteilhaft sind die vorkoordinierten Carbonylliganden im Eisenvorläufer, wodurch auch die Reaktionsführung vereinfacht wird.



Schema 11: Synthese des Carbonylkomplexes **3.13b**.

Verbindung **3.11** wird in DCM vorgelegt und mit zwei Äquivalenten $(CO)_4FeBr_2$ versetzt. Es kommt sofort zu einer Gasentwicklung und der Bildung eines grülich braunen Feststoffes. Nach Filtration und gründlichem Waschen mit DCM erhält man einen graubraunen Feststoff, der sich aus MeOH/Et₂O umkristallisieren lässt. Essentiell für die Bildung des komplexen

Tetrabromidoferrat(II)-Anions ist die Verwendung von zwei Äquivalenten des Eisen-vorläufers.^[16] Die Ausbeute liegt bei befriedigenden 66 %.

Das ESI-Massenspektrum der erhaltenen Substanz zeigt wie bei Verbindung **3.13b** die charakteristischen Signale bei $m/z = 459.56$ ($[M]^{2+}$) bzw. $m/z = 445.56$ ($[M-CO]^{2+}$). Das Gegenanion des Carbonylkomplexes **3.13b** konnte durch Anionenbestimmung massenspektrometrisch (ESI) nachgewiesen werden (vgl. Kap. 3.2.2.14). In beiden Fällen stimmen die experimentell ermittelten mit den simulierten Spektren sehr gut überein.

Die Elementaranalyse bestätigt den Erfolg der Synthese von **3.13b**; die Werte für den Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Schwefelanteil stimmen sehr gut mit den theoretisch ermittelten Werten überein (vgl. Kap. 3.4.2.14).

Im IR-Spektrum erscheint die Bande der Carbonylschwingung bei 1924 cm^{-1} als starke Bande. Die Schwingungsfrequenz deutet darauf hin, dass der Carbonylligand nicht über beide Metallzentren verbrückend koordiniert, sondern terminal am Eisen gebunden ist.^[10] Im Vergleich zu den Komplexen $[Fe(PyN_4)(CO)]Br_2$ ($\tilde{\nu}(CO) = 1960\text{ cm}^{-1}$)^[29] und $[Fe(Py_3N_2)(CO)](OTf)_2$ ($\tilde{\nu}(CO) = 1995\text{ cm}^{-1}$)^[7] ist die Carbonylschwingung stark in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Die starken σ -Donoreigenschaften der Thiolatfunktionen führen gegenüber den Eisencarbonylkomplexen der Liganden PyN_4 und Py_3N_2 zu einer substantiellen Erhöhung der Elektronendichte am Eisenzentrum in **3.13b**. Dadurch ist die π -Rückbindung in Verbindung **3.13b** vom Eisenzentrum zum Carbonylliganden stärker ausgeprägt und die C–O-Bindung geschwächt. Die Anregung der CO-Schwingung von **3.13b** bedarf daher weniger Energie und die CO-Schwingungsbande erscheint im IR-Spektrum bei niedrigeren Wellenzahlen.

Von Verbindung **3.13b** konnten bisher keine für röntgenstrukturanalytische Messungen geeigneten Einkristalle erhalten werden. Zur besseren Kristallisation wurde ein Anionenaustausch mit $NaBPh_4$ durchgeführt und erneut durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung umkristallisiert. Nach wenigen Tagen erhielt man Einkristalle von $[FeNi(dppe)(Py_3S_2)(CO)](BPh_4)_2$ (**3.13c**), die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

Der Eisen-Nickel-Carbonylkomplex **3.13c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Jede asymmetrische Einheit beinhaltet ein Komplexkation, zwei BPh_4 -Anionen und ein Lösemittelmolekül. Das Lösemittel ist derart stark fehlgeordnet, dass eine Verfeinerung nicht möglich ist. Daher wurde der Beitrag der Reflexe des Lösemittels mit der SQUEEZE-Funktion des Programms Platon eliminiert.^[30]

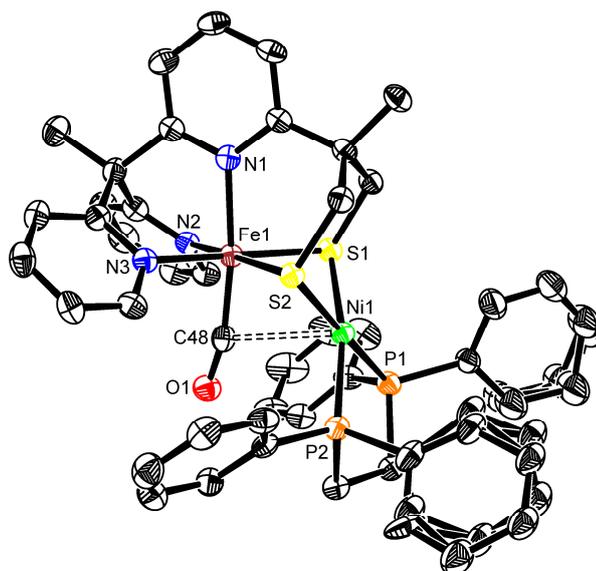


Abb. 3.18: Kristallstruktur des dinuklearen Carbonylkomplexes **3.13c**. Gegenanionen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Eisen-Nickel-Carbonylkomplexes **3.13c**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Ni1–P1	2.1852(10)	P1–Ni1–P2	86.58(4)
Ni1–P2	2.1901(11)	P1–Ni1–S1	91.18(4)
Ni1–S1	2.1958(10)	P2–Ni1–S1	167.64(4)
Ni1–S2	2.2223(9)	P1–Ni1–S2	177.92(4)
Fe1–N1	2.053(3)	N1–Fe1–N2	88.46(11)
Fe1–N2	1.968(3)	N1–Fe1–S2	93.83(9)
Fe1–N3	1.994(3)	N1–Fe1–C48	172.48(14)
Fe1–S1	2.2956(11)	N2–Fe1–N3	90.64(12)
Fe1–S2	2.2898(11)	N2–Fe1–S1	93.57(9)
Fe1–C48	1.783(4)	N2–Fe1–S2	175.82(9)
Fe1–Ni1	2.8209(7)	C48–Fe1–N2	85.88(14)
C48–O1	1.154(4)	C48–Fe1–S2	92.13(12)
		Ni1–S2–Fe1	77.38(3)
		Fe1–C48–O1	166.7(3)

Die Kristallstruktur zeigt einen heterodinuklearen Eisen-Nickel-Carbonylkomplex, bei dem die Metallzentren durch zwei Schwefelatome verbrückt vorliegen. Das Nickelion ist in einer quadratischen S_2P_2 -Umgebung koordiniert. Das Eisen(II)-Zentrum wird durch die Stickstoff- und Schwefelatome des Liganden quadratisch-pyramidal gebunden, während die Carbonyleinheit die freie Koordinationsstelle des Oktaeders besetzt. Ähnlich wie bei Verbindung **3.12** sind die Koordinationspolyeder der Metallzentren minimal verzerrt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Fe–N-Bindungslängen legen für das Eisen(II)-Zentrum von **3.13c** einen low-spin-Zustand nahe.

Wie bereits anhand der schwingungsspektroskopischen Daten postuliert, ist die Carbonyleinheit terminal am Eisenzentrum gebunden, jedoch besteht eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Nickelion und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom. Der Ni–C-Abstand von 2.56 Å ist zwar zu groß für eine Ni–C-Bindung, aber deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Nickel (2.0 Å) und Kohlenstoff (1.70 Å).^[31-34] Diese bindende Wechselwirkung spiegelt sich in einer leichten Verringerung des Fe–C–O-Winkels von den zu erwartenden 180° wieder (Tabelle 3.4).^[35]

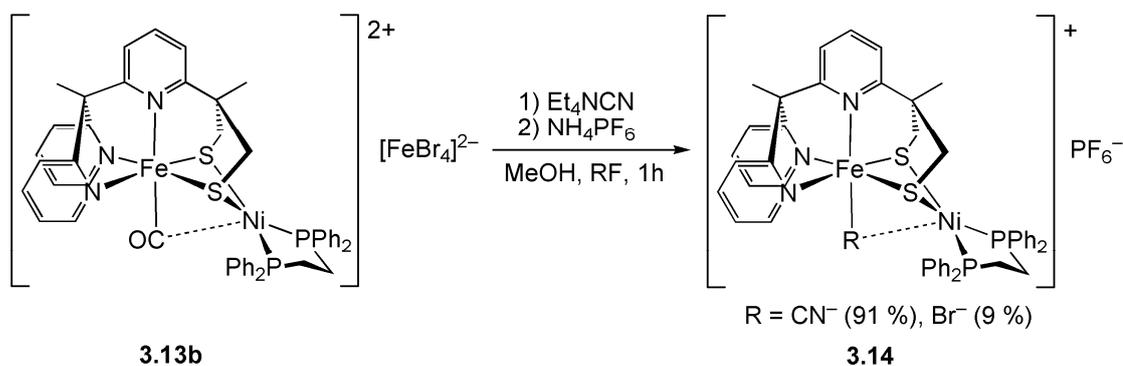
Verbindung **3.13** stellt ein Strukturmodell für FeNi-Hydrogenasen dar: Der Fe–Ni-Abstand deutet auf eine bindende Wechselwirkung der Metallzentren hin und ist mit den Bindungsabständen des aktiven Zentrums der oxidierten, inaktiven Form Ni–SU der FeNi-Hydrogenasen vergleichbar. Ein ausführlicher Vergleich wichtiger Strukturparameter der hier beschriebenen Eisen-Nickel-Komplexe mit dem aktiven Zentrum der Hydrogenasen wird in Kapitel 3.1.6.5 gegeben.

3.1.6.2 [FeNi](dppe)(py₃S₂) (Br_{0.09}{CN}_{0.91})(PF₆) (3.14)

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde beschrieben, dass sich der Nickelkomplex **3.12** gezielt mit verschiedenen Metallen umsetzen lässt, um auf diesem Weg zu unterschiedlichen Metall-Nickel-Paarungen zu gelangen. Es wurde gezeigt, dass neben dem quadratisch koordinierten Nickel(II)-Zentrum das zweite Metallion vom Liganden quadratisch-pyramidal überkappt wird und ein Coligand die sechste Koordinationsstelle besetzt. Nun stellt sich die Frage, inwiefern sich der Carbonylligand in **3.13b** gegen andere Coliganden substituieren lässt und welchen Einfluss eine Änderung der Coliganden auf die elektronischen und konstitutionellen, aber auch auf die chemischen Eigenschaften der resultierenden Eisen-Nickelsysteme hat.

Die Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung des Carbonyl-Cyanid-Austausches, da einerseits neben Carbonylliganden auch Cyanidoliganden die erste Koordinationssphäre der aktiven Zentren von Hydrogenasen prägen, andererseits Cyanidanionen stärkere Donoreigenschaften als CO-Liganden aufweisen. Durch die daraus resultierende Erhöhung der Elektronendichte am Eisenzentrum sollte das System in der Lage sein, auch höhere Oxidationsstufen des koordinierten Eisenions zu stabilisieren und somit Zugang zu gemischt-valenten Eisen(III)-Nickel(II)-Komplexen als Modellsysteme des Ni-C-Zustandes des aktiven Zentrums der FeNi-Hydrogenasen zu ermöglichen.^[28]

Erhitzt man eine Lösung aus **3.13b** und Et₄NCN in Methanol 1 Stunde am Rückfluss und lässt anschließend über Nacht bei Raumtemperatur rühren, fällt nach Zugabe von NH₄PF₆ ein rotbrauner, mikrokristalliner Feststoff aus, der filtriert und mit Methanol gewaschen wird (Schema 3.12).



Schema 3.12: Umsetzung von **3.13b** mit Et₄NCN.

Das erhaltene Material zeichnet sich durch eine unerwartete Zusammensetzung aus. Wie im Folgenden gezeigt wird, entsteht neben dem erwarteten Cyanidokomplex **3.14_{CN}** auch der strukturanaloge Bromidokomplex **3.14_{Br}**, bei dem ein Bromidoligand beide Metallzentren verbrückt. Da im Ausgangsmaterial nur das Komplexanion [FeBr₄]²⁻ als Bromidquelle dienen kann, kommt es während der Reaktion vermutlich unter anderem zu einem Cyanid-Bromid-Austausch am Gegenanion von **3.13b**. Dadurch werden Bromidanionen freigesetzt, die ihrerseits den Carbonylliganden am Komplexation von **3.13b** substituieren und auf diesem Weg den Bromidokomplex **3.14_{Br}** bilden.

Abbildung 3.18 zeigt vergleichend einen Ausschnitt der Schwingungsspektren des Eduktes **3.13b** (schwarz) und des nach Schema 13 isolierten Feststoffes (rot) und beweist einen vollständigen Carbonyl-Cyanid-Austausch. Es ist deutlich erkennbar, dass die Bande für die Carbonylschwingung von Verbindung **3.13b** bei 1924 cm⁻¹ verschwindet, während eine neue

Bande bei 2046 cm^{-1} erscheint, die im für koordiniertes Cyanid zu erwartenden Bereich der CN-Valenzschwingung liegt.^[10]

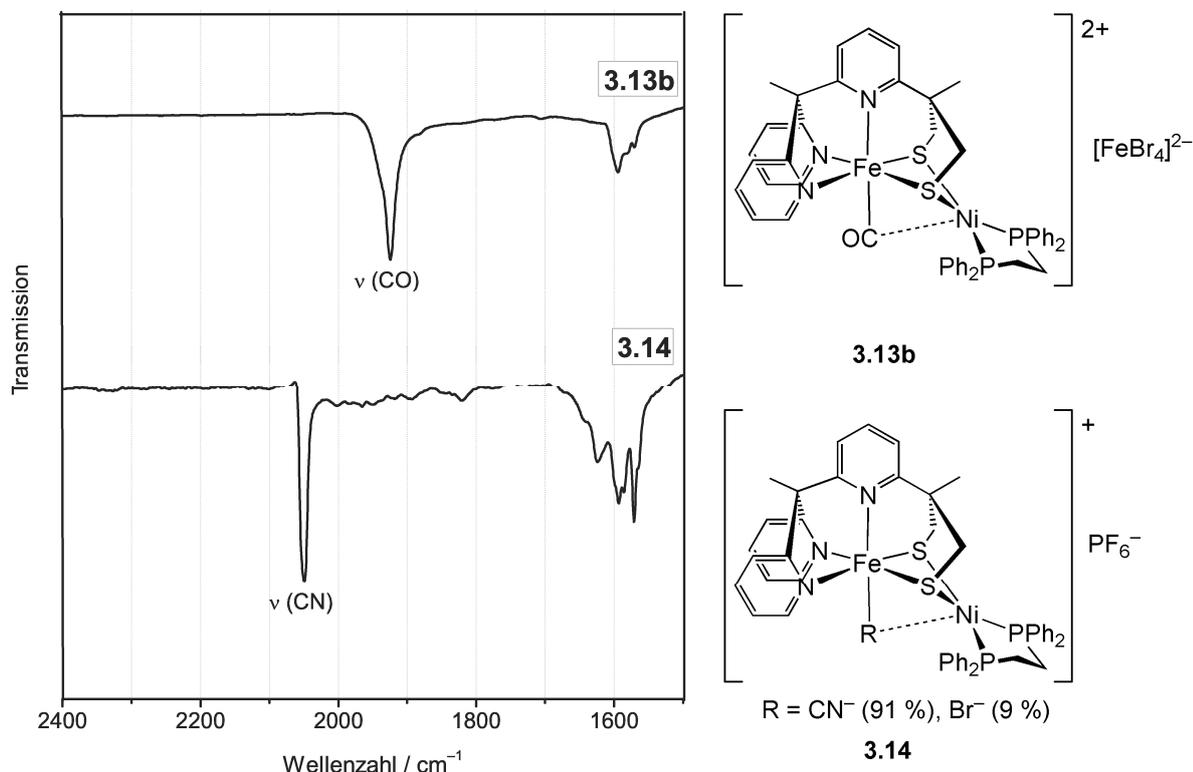


Abbildung 3.18: Ausschnitt der Schwingungsspektren von **3.13b** (schwarz) und **3.14** (rot) im Vergleich.

Auch die Massenspektrometrie (ESI) gibt deutliche Hinweise auf den Erfolg des gewünschten Carbonyl-Cyanid-Austausches. Das Signal des Komplexkations ist im Spektrum bei $m/z = 917.13$ als Basispeak zu erkennen, das Dikation der Verbindung liefert das Signal bei $m/z = 458.56$.

Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Messungen wurden durch langsame Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung der Komplexmischung **3.14** erhalten. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Das Material kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *PT* mit einem Komplexkation, einem PF₆-Anion und einem Diethylethermolekül pro asymmetrische Einheit.

Der untersuchte Kristall setzt sich aus zwei Verbindungen zusammen: Das Hauptprodukt ist der gewünschte Cyanidokomplex (91 %), ein strukturell analoger Bromidokomplex bildet das Nebenprodukt (9 %). Im Vergleich zum Carbonylkomplex **3.14c** ist durch die Substitution des Carbonylliganden gegen Cyanid im Falle der Cyanidokomplexeinheit der Abstand Fe1–C48 deutlich vergrößert. Dadurch fällt die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom des

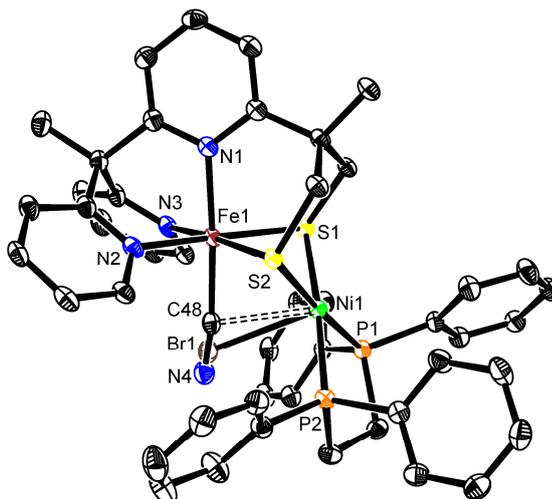


Abbildung 3.19: Kristallstruktur von Komplexverbindung 3.14. Das Gegenanion und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 3.14.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Ni1–P1	2.1696(6)	P1–Ni1–P2	87.79(2)
Ni1–P2	2.1803(7)	P1–Ni1–S1	89.43(2)
Ni1–S1	2.2062(6)	P1–Ni1–S2	176.02(3)
Ni1–S2	2.2382(6)	P1–Ni1–Br1	92.16(17)
Ni1–C48	2.423(4)	S1–Ni1–Br1	90.92(16)
Ni1–Br1	2.725(8)	N1–Fe1–N2	88.94(8)
Fe1–N1	2.0132(19)	N1–Fe1–S1	91.63(6)
Fe1–N2	1.9765(19)	N1–Fe1–C48	175.81(12)
Fe1–N3	1.969(2)	N1–Fe1–Br1	173.22(19)
Fe1–S1	2.3134(6)	N2–Fe1–N3	89.92(8)
Fe1–S2	2.3069(6)	N2–Fe1–S1	176.31(6)
Fe1–C48	1.947(5)	N2–Fe1–S2	92.79(6)
Fe1–Br1	2.634(7)	N2–Fe1–C48	88.95(12)
Fe1–Ni1	2.7981(4)	N2–Fe1–Br1	88.91(18)
C48–N4	1.174(7)	C48–Fe1–S1	90.71(10)
		Fe1–C48–N4	172.7(6)
		Fe1–S1–Ni1	76.46(2)
		Fe1–Br1–Ni1	62.92(16)

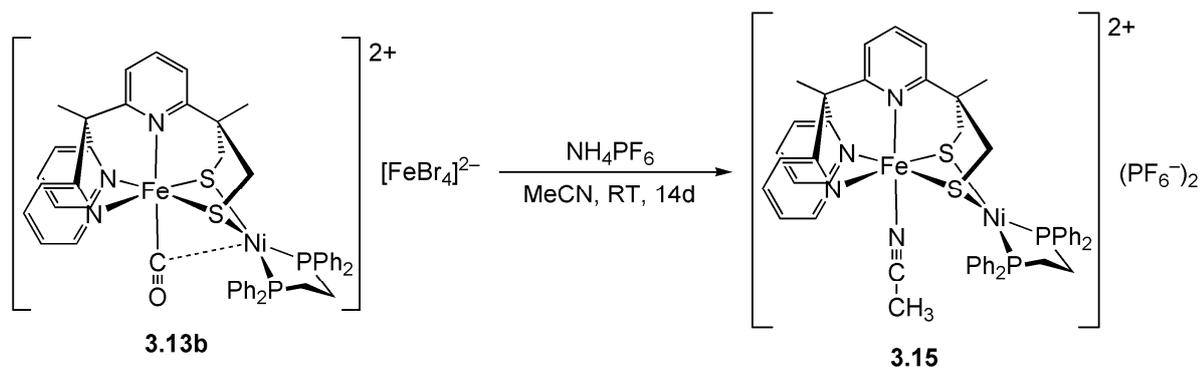
Cyanidoliganden und dem Nickelzentrum stärker aus, wodurch es zu einer Verkürzung des Ni1–C48-Abstandes von ca. 5 % kommt. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel sind weitgehend mit denen von Verbindung **3.13c** identisch (vgl. Tabelle 3.5).

In der Bromidokomplexeinheit koordiniert der Bromidoligand aufgrund seines großen Ionenradius und des daraus resultierenden großen Fe–Br-Abstandes verbrückend zwischen beiden Metallzentren, sodass das Nickelion in einen leicht verzerrten, quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder überführt wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Der Carbonyl-Cyanid-Austausch beweist, dass der Carbonylligand **3.13** auf einfachem Wege substituierbar ist. In den folgenden Kapiteln wird ferner gezeigt, dass die sechste Koordinationsstelle am Eisen flexibel durch verschiedene Coliganden besetzt werden kann und dadurch eine Vielzahl verschiedener FeNi-Komplexe zugänglich ist.

3.1.6.3 [FeNi(dppe)(Py₃S₂)(MeCN)](PF₆)₂ · 2 MeCN (**3.15**)

Wie in Kapitel 3.6.1 erläutert, deutet die Lage der Carbonylschwingungsbande im IR-Spektrum des Carbonylkomplexes **3.13b** auf hohe Elektronendichte an Eisen hin, die in einer starken π -Rückbindung vom Eisenion zum Carbonylliganden resultiert. Dadurch zeichnet sich Verbindung **3.13b** ähnlich wie andere Carbonylkomplexe mit Imino-Thiolatliganden durch eine vergleichsweise hohe Fe–C-Bindungsstabilität aus.^[15] Im Vergleich zu den Eisen(II)-Carbonylkomplexen von Py₃N₂ und anderer Amino-Iminliganden, die in Acetonitril einen schnellen Carbonyl-Acetonitrilaustausch innerhalb weniger Minuten zeigen,^[7, 36, 37] ist Verbindung **3.13b** über mehrere Tage in Acetonitril stabil. Erst nach zwei Wochen konnte im Zuge eines Kristallisationsversuches durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung nach vorangegangenem Anionenaustausch mit NH₄PF₆ ein Austausch nach Schema 3.13 beobachtet werden.



Schema 3.13: Synthese der Komplexverbindung **3.15**.

Die erhaltenen Kristalle ließen sich röntgenstrukturanalytisch untersuchen; die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit zwei Hexafluorosphatanionen und zwei Acetonitrilmolekülen pro asymmetrische Einheit. Die Metallzentren sind in gleicher Weise koordiniert wie in den zuvor beschriebenen Eisen-Nickelsystemen. Daher wird auf eine ausführliche Diskussion verzichtet. Genaue Vergleiche der vorgestellten Kristallstrukturen finden sich in Kap. 3.1.6.5. Tabelle 3.6 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

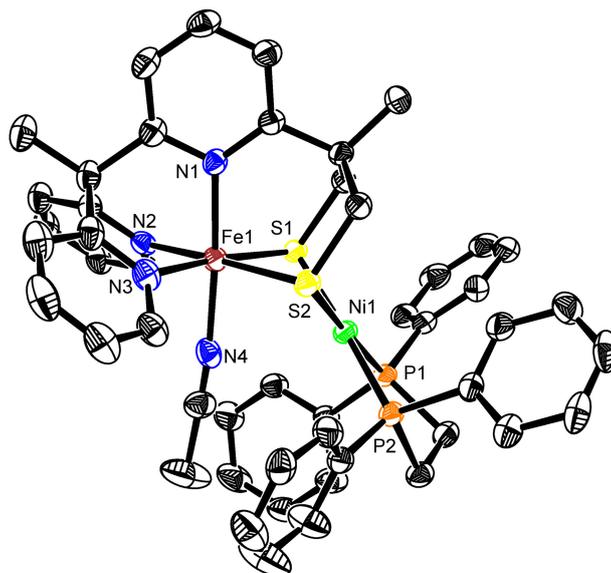


Abbildung 3.20: Kristallstruktur von **3.15**. Die Gegenanionen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

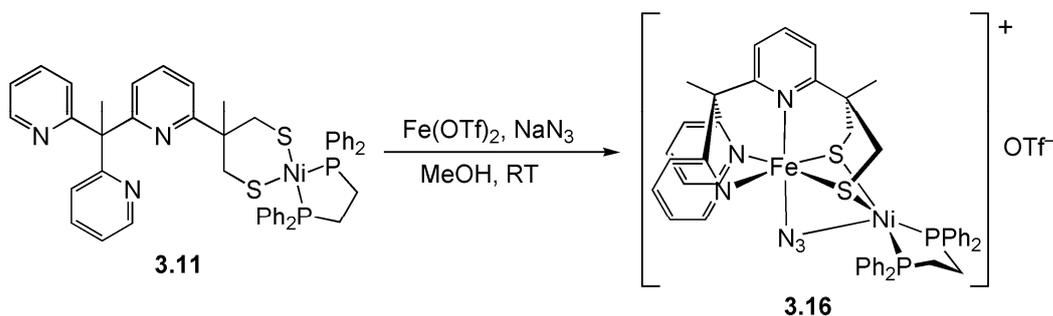
Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Verbindung **3.15**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Ni1–P1	2.1807(9)	P1–Ni1–P2	87.12(3)
Ni1–P2	2.1646(9)	P1–Ni1–S1	96.63(3)
Ni1–S1	2.2262(9)	P2–Ni1–S1	175.90(4)
Ni1–S2	2.2284(9)	P1–Ni1–S2	177.01(4)
Fe1–N1	1.986(3)	N1–Fe1–N2	89.01(11)
Fe1–N2	1.978(3)	N1–Fe1–S2	93.61(7)
Fe1–N3	1.967(3)	N1–Fe1–N4	176.13(11)
Fe1–S1	2.2932(9)	N2–Fe1–N3	89.78(11)
Fe1–S2	2.2928(9)	N2–Fe1–S1	93.49(8)
Fe1–N4	1.957(3)	N2–Fe1–S2	174.01(9)
Fe1–Ni1	3.051(8)	Ni1–S2–Fe1	84.88(3)

3.1.6.4 [FeNi(dppe)(Py₃S₂)(N₃)](OTf) (3.16)

Eisen-Azid-Komplexe sind insofern von großem Interesse, als der Azidligand unter massenspektrometrischen Bedingungen Distickstoff abspalten kann. Im Falle der Eisen(III)-Azidkomplexe von PyN₄ und Py₃N₂ entstehen bei Abspaltung von Distickstoff hochvalente Eisen(V)-Nitrido-Spezies, die ihrerseits sehr interessante Reaktionen eingehen.^[7, 38, 39] In diesem Kapitel wurde zunächst untersucht, ob eine FeNi-Azidospezies zugänglich ist und wie im Falle einer erfolgreichen Koordination der Azidligand an die Komplexeinheit gebunden ist.

Setzt man Verbindung **3.11** mit Eisen(II)-triflat und Natriumazid in Methanol nach Schema 3.14 um, erhält man einen intensiv rot-violetten Feststoff. Auch wenn die Verbindung bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wurde der Erfolg der Reaktion mit Hilfe der IR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalytik bestätigt. Die Schwingungsspektroskopie zeigt eine intensive Bande für den Azidoliganden bei $\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2050 \text{ cm}^{-1}$. Durch isotherme Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung erhält man nach wenigen Tagen Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristallstruktur ist in Abb. 3.21 dargestellt.



Schema 3.14: Synthese des Azidokomplexes **3.16**.

Verbindung **3.16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Komplexkation, einem Triflat-Anion und einem fehlgeordneten Acetonitrilmolekül pro asymmetrische Einheit. Auffällig ist, dass das Stickstoffatom N4 des Azidoliganden beide Metallzentren verbrückt, sodass das Nickelzentrum in **3.15** in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre vorliegt. Der Ni1–N4-Abstand ist mit 2.25 Å deutlich kürzer als die Ni1–C48-Abstände in den Carbonyl- und Cyanidverbindungen **3.13** und **3.14**. Durch diese Verbrückung ist der Fe1–N4-Winkel mit ca. 135° deutlich größer als der für sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome ideale Winkel von 120°. Die übrigen Bindungslängen und -winkel stimmen weitgehend mit denen der FeNi-Systeme **3.13** und **3.14** überein und sind in Tabelle 3.7 dargestellt.

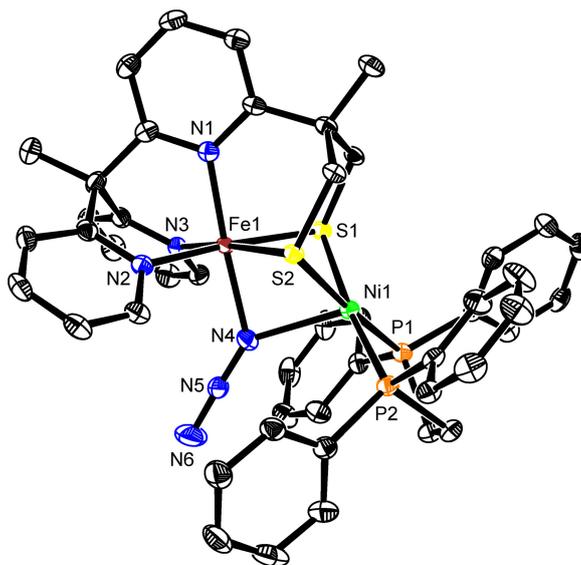


Abbildung 3.21: Kristallstruktur von **3.16**. Das Gegenanion und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **3.16**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Ni1–P1	2.1565(10)	P1–Ni1–P2	88.52(4)
Ni1–P2	2.1625(9)	P1–Ni1–S1	90.25(3)
Ni1–S1	2.2475(9)	P2–Ni1–S1	174.05(4)
Ni1–S2	2.2467(9)	N1–Fe1–N2	89.99(11)
Fe1–N1	1.976(3)	N1–Fe1–S2	95.04(8)
Fe1–N2	1.976(3)	N1–Fe1–N4	176.83(11)
Fe1–N3	1.958(3)	N2–Fe1–N3	88.71(11)
Fe1–S1	2.3216(10)	N2–Fe1–S1	175.62(8)
Fe1–S2	2.3139(9)	N2–Fe1–N4	92.64(11)
Fe1–N4	2.034(3)	N4–Fe1–S2	83.01(8)
Fe1–Ni1	2.8871(6)	N4–Ni1–S2	80.07(8)
Ni1–N4	2.245(3)	N4–Ni1–P2	105.25(8)
		Ni1–S2–Fe1	78.54(3)
		Fe1–N4–N5	135.8(2)
		Fe1–N4–Ni1	84.71(10)
		Ni1–N4–N5	138.1(2)

3.1.6.5 Vergleich wichtiger Strukturparameter der FeNi-Systeme mit dem aktiven Zentrum von FeNi-Hydrogenasen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Strukturen verschiedener Eisen-Nickel-Komplexe des Typs $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{R}^{n-})]^{(2-n)+}$ mit $\text{R} = \text{MeCN}, \text{CO}, \text{CN}^-/\text{Br}^-, \text{N}_3^-$ vorgestellt. Abbildung 3.22 zieht einen strukturellen Vergleich zwischen den synthetisierten Verbindungen und dem aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenasen. In Tabelle 3.8 sind ausgewählte geometrische Parameter der FeNi-Komplexe und der FeNi-Hydrogenase von *Desulfovibrio Gigas* (*D. Gigas*) gegenübergestellt.^[40-44]

Die Verbindungen **3.13**, **3.14**, **3.15** und **3.16** modellieren sehr gut die Struktur des aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenase: Alle Modellverbindungen weisen wie das aktive Zentrum des Enzyms eine Fe(II)–Ni(II)-Paarung auf, die über zwei Thiolatfunktionen verbrückt ist. Die Eisenzentren befinden sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei die Carbonyl- und Cyanidoliganden der Hydrogenasen durch Pyridyleinheiten grob angenähert werden können. Der Azido- bzw. Bromidoligand in Verbindung **3.16** bzw. **3.14_{Br}** verbrückt beide Metallzentren, allerdings sind die Coliganden der Modellverbindungen im Gegensatz zu den Oxo- bzw. Hydroperoxoliganden der Ni–SU- bzw. Ni–SI_r-Zustände der FeNi-Hydrogenasen näher am Eisenzentrum gebunden. Bei den FeNi-Komplexverbindungen **3.13**, **3.14_{CN}** und **3.15** sind die Coliganden zwar ausschließlich eisenzentriert gebunden, jedoch zeichnen sie sich durch eine mehr oder minder starke Wechselwirkung mit dem Nickelzentrum aus. Mit Ausnahme der ungewöhnlich langen Ni–μ-S-Bindung im aktiven Zentrum des Enzyms von *D. Gigas* stimmen die Abstände zwischen den Metallzentren bzw. zwischen den Metallzentren und den verbrückenden Schwefeldonoren der Modellverbindungen sehr gut mit denen der oxidierten Formen der FeNi-Hydrogenasen (NI-SU, Ni-SI_r) überein. Unterschiede finden sich in der Koordinationsgeometrie und -umgebung des Nickelzentrums: In den aktiven Zentren liegt das Nickelzentrum in einer verzerrt tetraedrischen S₄-Koordinationsumgebung vor. In den vorgestellten Modellverbindungen ist das Nickelzentrum nahezu perfekt quadratisch-planar von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen koordiniert. Auffällig ist, dass der Fe–Ni-Abstand der Modellverbindungen abhängig von der Wahl des Coliganden ist, der die sechste Koordinationsstelle am Eisen besetzt. Im Fall von Verbindung **3.15** ($\text{R} = \text{MeCN}$) sind die Metallzentren mit 3.05 Å am weitesten voneinander entfernt, während sich diese Distanz bei den Komplexen **3.13** ($\text{R} = \text{CO}$, 2.82 Å), **3.14_{CN}** ($\text{R} = \text{CN}^-$, 2.80 Å) und **3.16** ($\text{R} = \text{N}_3^-$, 2.89 Å) deutlich verringert. In ähnlichem Maße verringert sich die Distanz zwischen dem Nickelzentrum und dem Donoratom des eisenzentrierten Coliganden:

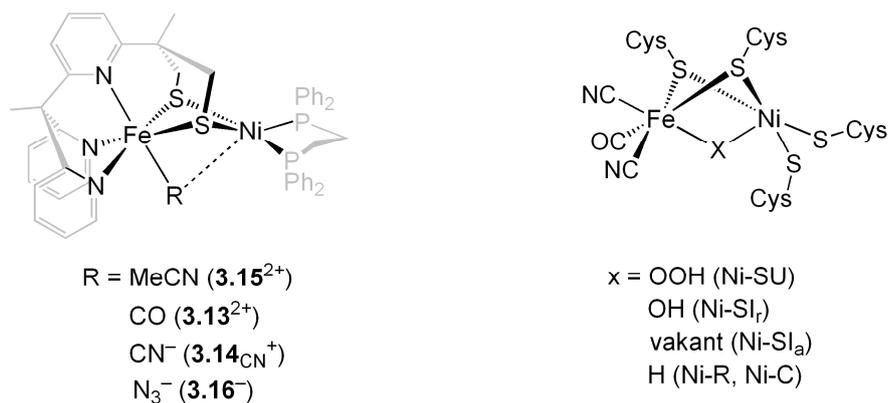


Abbildung 3.22: Gegenüberstellung der Modellverbindungen (links) mit ausgewählten Zuständen des aktiven Zentrums der FeNi-Hydrogenasen (rechts).

Tabelle 3.8: Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter der Komplexe **3.13**, **3.14**, **3.15** und **3.16** mit dem aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenase von *D. Gigas*. ^agemittelte Werte. ^boxidierte Form (Ni-SU, Ni-SI_r). ^creduzierte Form (Ni-SI_a).

	3.15	3.13	3.14 _{CN} (3.14 _{Br})	3.16	<i>D. Gigas</i>
d (Fe–Ni) / Å	3.051(8)	2.8209(7)	2.7981(4)	2.8871(6)	2.9 ^b (2.5) ^c
d (Fe–L) / Å	1.957(3)	1.783(4)	1.947(5) (2.634(7))	2.034(3)	2.1
d (Ni–L) / Å	2.793(5)	2.556(5)	2.423(4) (2.725(8))	2.245(3)	1.7 ^b
d (Fe–μ-S) ^a / Å	2.293(1)	2.2927(11)	2.3102(6)	2.318(5)	2.2
d (Ni–μ-S) ^a / Å	2.2273(9)	2.1930(10)	2.2222(6)	2.247(5)	2.6
d (μ-S···μ-S) / Å	3.004(5)	3.034(5)	3.077(5)	3.073(5)	n.v.
∠(C–S–Fe) ^a / °	105.60(11)	105.86(12)	106.08(11)	105.41(11)	n.z.
∠(C–S–Ni) ^a / °	102.23(11)	108.74(12)	107.98(8)	107.63(12)	n.z.
∠(FeSSNi) / °	129.23(11)	116.04(12)	114.47(12)	117.60(12)	100.6 ^b (91.05) ^c

Verbindung **3.15** weist einen Ni–L-Abstand ($L = -NCMe$) von 2.79 Å auf, bei den Komplexen **3.13** (2.56 Å) und **3.14_{CN}** (2.42 Å) ist die entsprechende Nickel-Ligand-Distanz ($L = -CO, -CN^-/-Br^-$) merklich kürzer. Mit 2.25 Å wird in **3.16** ($L = -N_3^-$) der kürzeste Ni–L-Abstand ermittelt, der im Bereich einer koordinativen Bindung liegt. Durch die verbrückende Bindung zu beiden Metallzentren befindet sich der Stickstoffdonor des Azidoliganden fast exakt zwischen den Metallzentren, wodurch sich die Distanz zwischen den Metallzentren leicht erhöht. Der Vergleich dieser Strukturparameter zeigt, dass die Distanz zwischen den Metallzentren maßgeblich durch die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Nickelion und den Coliganden beeinflusst wird.

Für die Verkürzung der Metallabstände sind aus geometrischer Sicht prinzipiell zwei Möglichkeiten (oder eine Kombination beider Möglichkeiten) denkbar: Zum einen können sich die Metallzentren entlang ihrer Bindungsachse annähern. Dieser Prozess würde unter der Annahme konstanter M– μ -S-Bindungslängen in einer signifikanten Änderung des μ -S $\cdots\mu$ -S-Abstandes und des FeSSNi-Diederwinkels resultieren (Abbildung 3.23 links). Eine andere Möglichkeit ist eine „Kippbewegung“ um die μ -S– μ -S-Achse, die eine starke Verminderung des FeSSNi-Diederwinkels nach sich zieht. Der Abstand zwischen den verbrückenden Schwefeldonoren bliebe konstant (Abbildung 3.23 rechts).

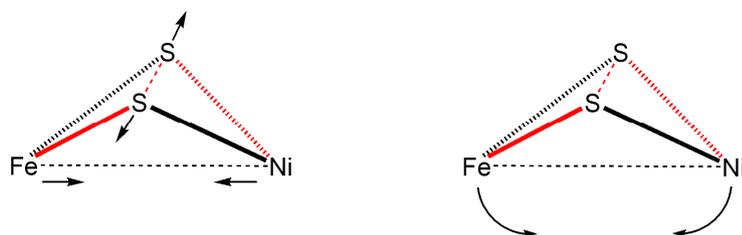


Abbildung 3.23: Mögliche Bewegungen der Metallzentren: Die linke Abbildung zeigt die Bewegung entlang der Bindungsachse. Rechts ist die Kippbewegung um die μ -S– μ -S-Achse dargestellt. Der FeSSNi-Diederwinkel ist rot hervorgehoben.

Verbindung **3.15** weist einen sehr großen FeSSNi-Diederwinkel von 129° auf. Dieser verringert sich bei **3.13**, **3.14_{CN}** und **3.16** um mehr als 10° (siehe Tabelle 3.8). Die Abstände zwischen den metallverbrückenden Schwefeldonoren bleiben in allen Modellverbindungen konstant, sodass bei den Modellverbindungen die Verringerung der Metallabstände nur durch eine Kippbewegung hervorgerufen werden kann (Abbildung 3.23 rechts). Ein Vergleich der C–S–Fe/Ni-Winkel zeigt, dass das Eisenzentrum durch die pentadentate Koordination des Liganden ortsfest ist, sodass ausschließlich das Ni(dppe)-Fragment auf eine Änderung des Coliganden am Eisen durch eine Faltbewegung um die μ -S– μ -S-Achse reagiert (siehe Abbildung 3.24 links).

Für das aktive Zentrum der FeNi-Hydrogenasen lässt sich eine Kombination beider Prozesse vermuten. Die Fe–Ni-Distanzen der Ni–SU- bzw. Ni–SI_r-Zustände (2.9 Å) und des Ni–SI_a-Zustandes (2.6 Å) des aktiven Zentrums von *D. Gigas* zeigen einen deutlich größeren Unterschied als die entsprechenden Differenzen zwischen den Metallabständen der hier vorgestellten Modellverbindungen.^[40] Demgegenüber fällt die Änderung des FeSSNi-Diederwinkels schwächer aus als sie bei einer reinen „Kippbewegung“ der Metallzentren um die μS–μS-Achse anzunehmen wäre (vgl. Tabelle 3.8), sodass für die Änderung der Metallabstände die Bewegung der Metallzentren entlang ihrer Bindungsachse eine maßgebliche Rolle spielen wird.



Abbildung 3.24: Vergleich der möglichen Bewegungsmodi des Nickelzentrums der FeNi-Modellsysteme (links) und des aktiven Zentrums der FeNi-Hydrogenase (rechts). Die Bewegungen der Metallzentren sind durch rote Pfeile dargestellt.

Das Nickelzentrum im aktiven Zentrum der FeNi-Hydrogenasen ist über die vier Cysteinatliganden an der Proteinmatrix fixiert, während das Eisenzentrum durch Wasserstoffbrücken der Cyanidoliganden an die Proteinumgebung gebunden ist und somit eine höhere Flexibilität aufweisen sollte (Abbildung 3.24 rechts).^[42, 44] Im Gegensatz zu den Modellverbindungen sind die verbrückenden Schwefeldonoren der FeNi-Hydrogenasen nicht über ein Propandithiolatmotiv miteinander verbunden, sondern Teil zweier verschiedener Cysteinatliganden. Dadurch wird im aktiven Zentrum des Enzyms die für die Annäherung der Metallzentren entlang ihrer Bindungsachse nötige Flexibilität erreicht.

Bei den hier vorgestellten Modellverbindungen ruft lediglich die Variation des Coliganden L eine Änderung der Fe–Ni-Abstände hervor. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die verschiedenen Zustände der FeNi-Hydrogenasen jedoch nicht nur in der Natur des Substrates X, sondern auch in der Oxidationsstufe des Nickels. Um auch diesen Sachverhalt zu simulieren, wurde versucht, das Eisenzentrum des Cyanidokomplexes **3.14** durch Ein-Elektronen-Prozesse zu oxidieren. Gelingte dieses, hätte man gleichzeitig Zugang zu einem Fe^{III}Ni^{II}-System, das als inverses Modellsystem des Ni-C-Zustandes der FeNi-Hydrogenasen

angesehen werden kann, bei dem eine $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ -Paarung nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse der durchgeführten Oxidationsversuche werden im folgenden Kapitel erläutert.

3.1.6.6 Elektrochemische Untersuchungen an 3.14

In Kapitel 3.1.6.1 wurde gezeigt, dass die Lage der Carbonylschwingungsbande von **3.13b** im IR-Spektrum auf eine hohe Elektronendichte am Eisenzentrum der in dieser Arbeit vorgestellten FeNi-Systeme hinweist. Aufgrund dieses Befundes liegt die Vermutung nahe, dass die Eisenzentren auch in höheren Oxidationsstufen stabilisiert werden können und gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ -Paarungen zugänglich sind. Diese Annahmen sollen nun durch elektrochemische Untersuchungen überprüft werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen eignen sich sehr gut, um tiefergehende Aussagen über Elektronenreichtum zu erhalten und das Redoxverhalten dieser Systeme zu quantifizieren. Im Gegensatz zu Carbonylkomplexen ist eine Vielzahl stabiler Fe^{III} -Cyanidverbindungen bekannt. Die Cyanideinheit erhöht als anionischer Ligand die Elektronendichte am Eisen, wodurch eine bessere Stabilisierung eines Eisen(III)-Zentrums nach einem Ein-Elektronen-Prozess zu erwarten ist.

Die Cyclovoltammogramme des Komplexbesetztes **3.14** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) wurden in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Leitsalzlösung in Acetonitril ($T = 305$ K) bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgenommen und sind in Abbildung 3.25 illustriert. Die Potentiale sind gegen das Fc/Fc^+ -Redoxpaar referenziert.

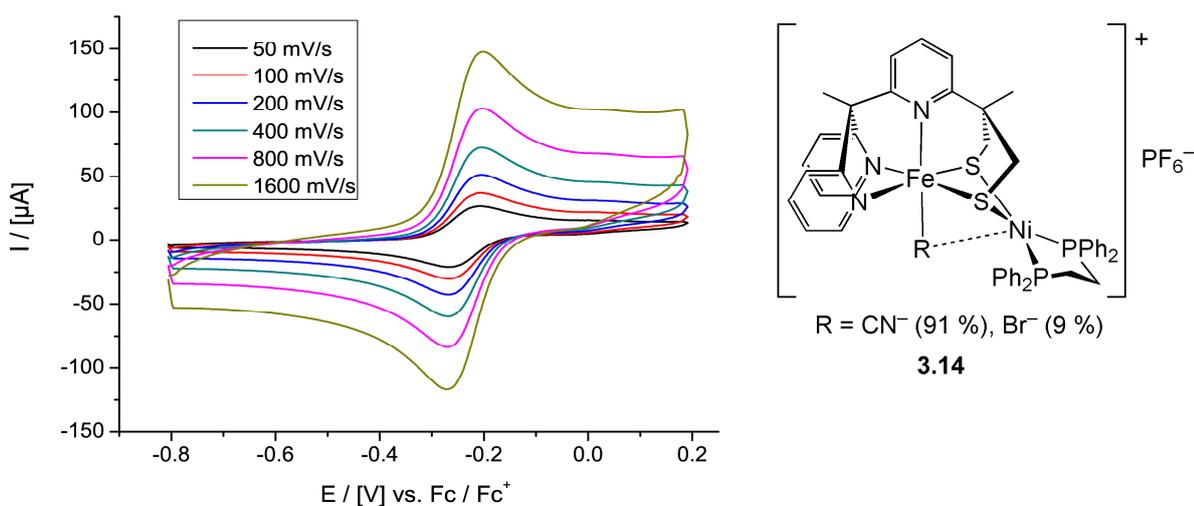


Abbildung 3.25: Cyclovoltammogramme einer $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **3.14** in MeCN mit Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. Rechts ist die Struktur von **3.14** abgebildet.

Die elektrochemischen Untersuchungen von **3.14** ergeben für jede Scangeschwindigkeit v einen Ein-Elektronen-Prozess bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -235$ mV für das $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Redoxpaar. Es sind alle Bedingungen für einen ungehemmten, reversiblen Ladungstransfer erfüllt: Die Spitzenpotenzialdifferenzen betragen für jede Messung $\Delta E_p = 70$ mV (Theorie: $\Delta E_p = 59$ mV). Die Peakstromdichten i_{pa} und i_{pc} sind für jede Scangeschwindigkeit nahezu gleich und skalieren entsprechend der *Randles-Sevcik-Gleichung* linear mit $v^{1/2}$ (vgl. Abbildung 3.26).^[45]

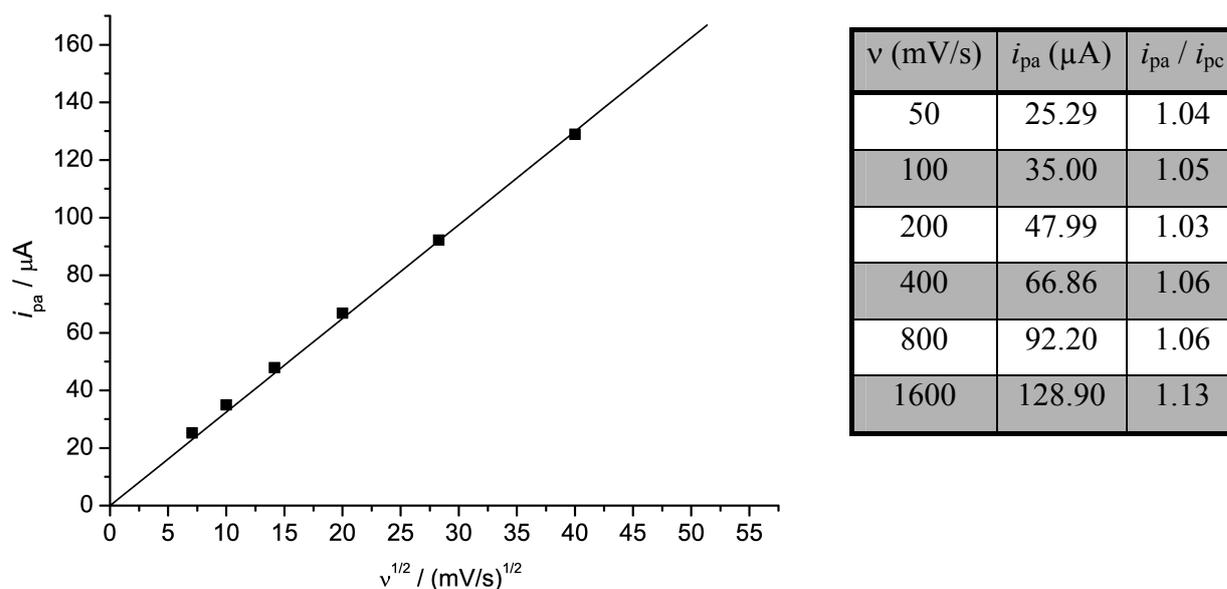


Abbildung 3.26: Randles-Sevcik-Auftragung der aus den Cyclovoltammogrammen ermittelten anodischen Peakstromdichten i_{pa} gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeiten $v^{1/2}$ (links). Rechts sind die Peakstromdichten i_{pa} und die Verhältnisse der anodischen und kathodischen Peakstromdichten i_{pa} / i_{pc} für die entsprechenden Scangeschwindigkeiten v aufgelistet.

Eine genaue Analyse der cyclovoltammetrischen Messungen ergab neben dem Redoxereignis bei $E_{1/2} = -235$ mV einen zweiten reversiblen Ein-Elektronen-Prozess bei $E_{1/2} = 9$ mV, der im Cyclovoltammogramm jedoch nur schwer zu erkennen ist. Durch Semidifferentiation des Cyclovoltammogramms erhält man das entsprechende Neopolarogramm, mit Hilfe dessen auch Redoxereignisse mit sehr schwachen Strömen analysierbar sind (Abbildung 3.26).^[46, 47]

Da in Verbindung **3.14** die sechste Koordinationsstelle des Eisen(II)-Zentrums von Cyanido- und Bromidoliganden im Verhältnis 10 : 1 ($\text{CN}^- : \text{Br}^-$) belegt ist, liegt es nahe, dass aufgrund der höheren Konzentration des Cyanidkomplexes (im folgenden mit **3.14_{CN}** nummeriert) die reversible Oxidation bei $E_{1/2} = -235$ mV der Cyanidverbindung zuzuordnen ist, während der

Bromidkomplex (im folgenden mit **3.14_{Br}** nummeriert) zu dem schwach ausgeprägten Redoxereignis bei $E_{1/2} = 9$ mV führt.

Wie schon mit Hilfe der IR-Spektroskopie von Komplex **3.13b** gezeigt wurde, zeichnen sich die hier vorgestellten FeNi-Systeme durch einen hohen Elektronenreichtum am Eisenzentrum aus. Dieser zeigt sich auch in dem hier beschriebenen Ein-Elektronen-Prozess des Cyanidokomplexes **15_{CN}**, der bei sehr mildem Potential abläuft.

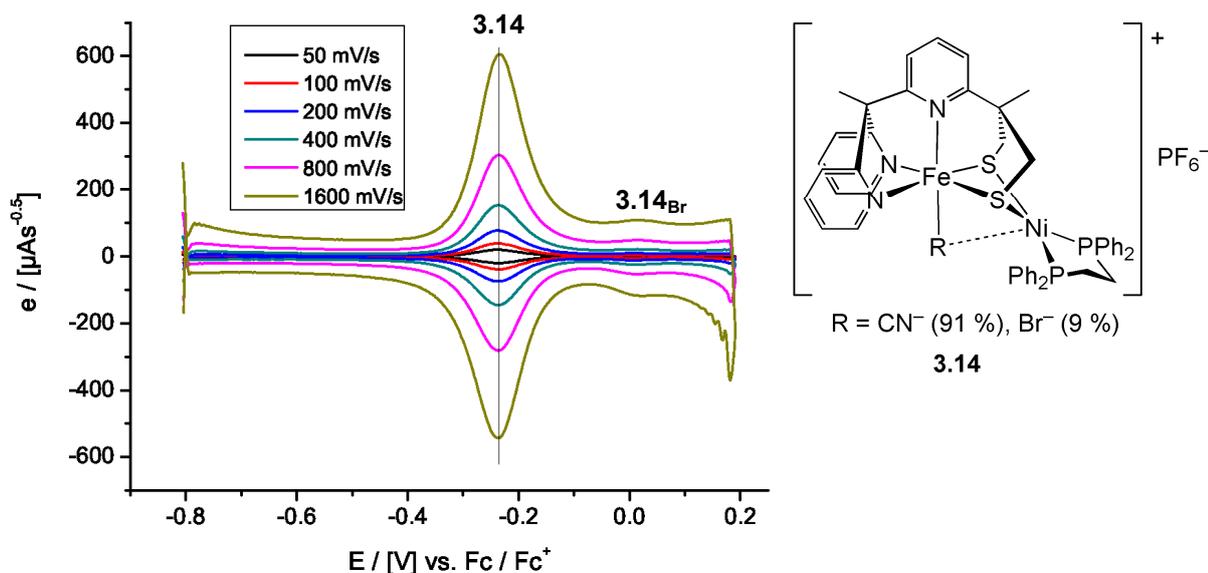


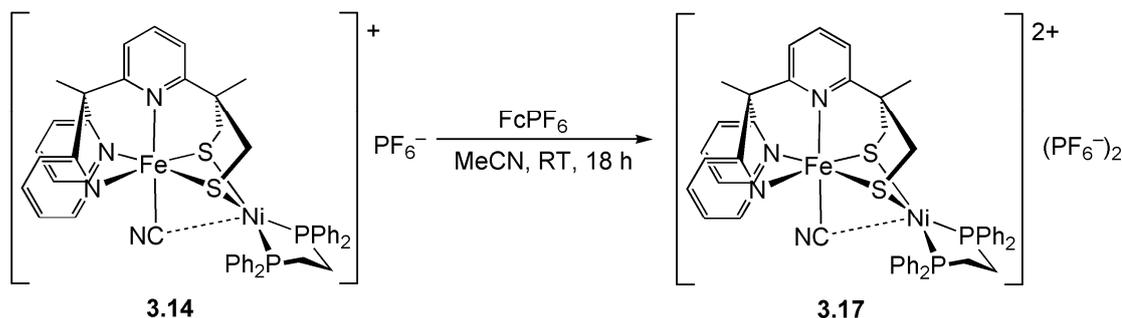
Abbildung 3.26: Neopolarogramm von **3.14** bei verschiedenen Scanraten. Das stark ausgeprägte Redoxereignis bei $E_{1/2} = -235$ mV ist der FeNi-Einheit mit Cyanidoligand zuzuordnen, während die Oxidation des entsprechenden Bromidkomplexes bei $E_{1/2} = 9$ mV als schwaches Signal zu erkennen ist. Die Struktur von **3.14** ist rechts abgebildet; „**3.14_{CN}**“ bezeichnet den FeNi-Komplex mit Cyanidoligand, „**3.14_{Br}**“ den analogen Komplex mit Bromidoligand.

3.1.6.7 Präparative Ein-Elektronen-Oxidation von **3.14**

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, dass Verbindung **3.14** elektrochemisch zu einem $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -System oxidiert wird. Das Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -235$ mV vs. Fc/Fc^+ für diesen Ein-Elektronen-Prozess zeigt, dass Ferroceniumsalze hinreichend starke Oxidationsmittel sind, um **3.14** via SET zu einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Verbindung **3.17** gemäß Schema 3.15 zu oxidieren. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist dieser Ein-Elektronen-Prozess auf präparativer Skala möglich.

Der Cyanidokomplex **3.14** wurde mit äquimolaren Mengen FcPF_6 in Acetonitril vorgelegt und über Nacht gerührt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von rot nach grün. Zwar

konnte bisher kein analysenreines Material isoliert werden, jedoch sprechen die analytischen Daten für eine gelungene Umsetzung zu **3.17**.



Schema 3.15: Ein-Elektronen-Oxidation von **3.14** mit FcPF_6 .

Abbildung 3.27 zeigt das ESI-Massenspektrum des Eduktes **3.14** (oben) und der Reaktionslösung nach Ablauf der Reaktionszeit (unten). Das Signal bei $m/z = 917.13$ ist dem Komplexation der Ausgangsverbindung **3.14** zuzuordnen. Das gewünschte Produkt **3.17** liefert das Signal $m/z = 458.56$. Wie man deutlich erkennt, ist das Signal der Ausgangsverbindung im oberen Spektrum der Basispeak und verschwindet im unteren Spektrum. Dafür ist im unteren Spektrum nun das Signal bei $m/z = 458.56$ Basissignal. Die Massenspektren beweisen, dass die Ausgangsverbindung nach Ablauf der Reaktionszeit nahezu vollständig umgesetzt ist und neben dem freien Liganden ($m/z = 380.13$) nur die $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Verbindung **3.17** nachweisbar ist.

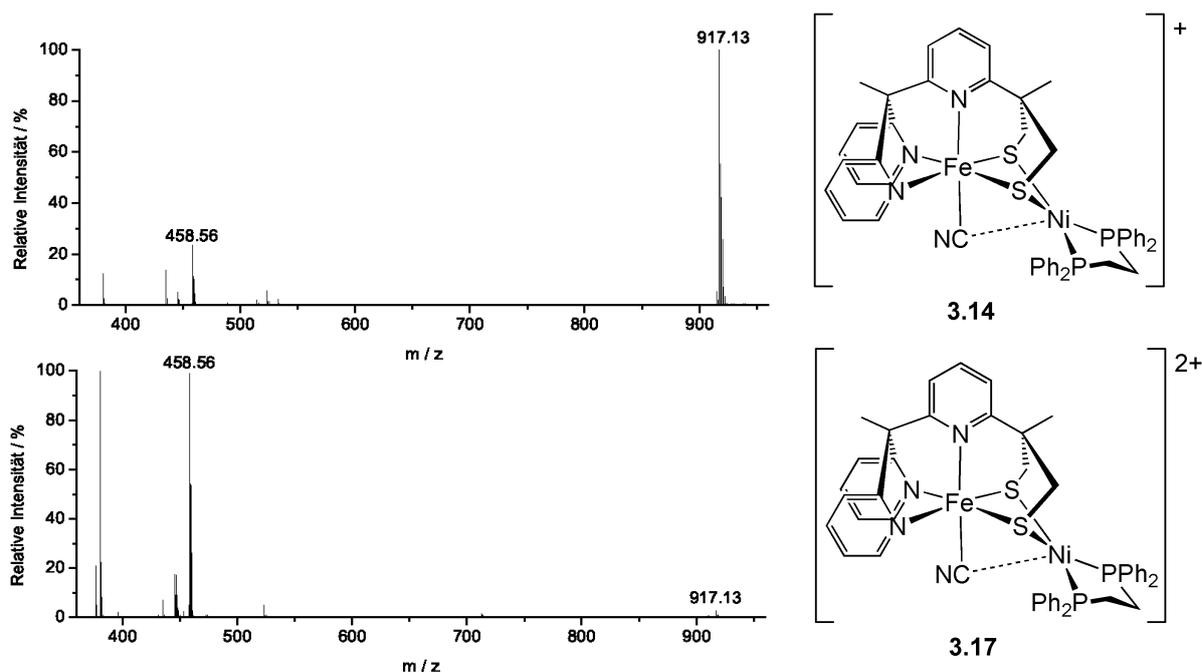


Abbildung 3.27: ESI-Massenspektrum von **3.14** vor (oben) und nach der Umsetzung mit FcPF_6 (unten).

Die Umsetzung von **3.14** mit FcPF_6 lässt sich auch mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgen (Abbildung 3.28). Die schwarze Kurve zeigt das UV/VIS-Spektrum der Ausgangsverbindung **3.14**. Nach jeder Zugabe von 0.25 Äquivalenten FcPF_6 wird nach einer Wartezeit von 30 Minuten ein weiteres Spektrum aufgenommen (gestrichelte Linien), bis man schließlich die blaue Kurve erhält, die den vollständigen Umsatz von **3.14** mit FcPF_6 anzeigt.

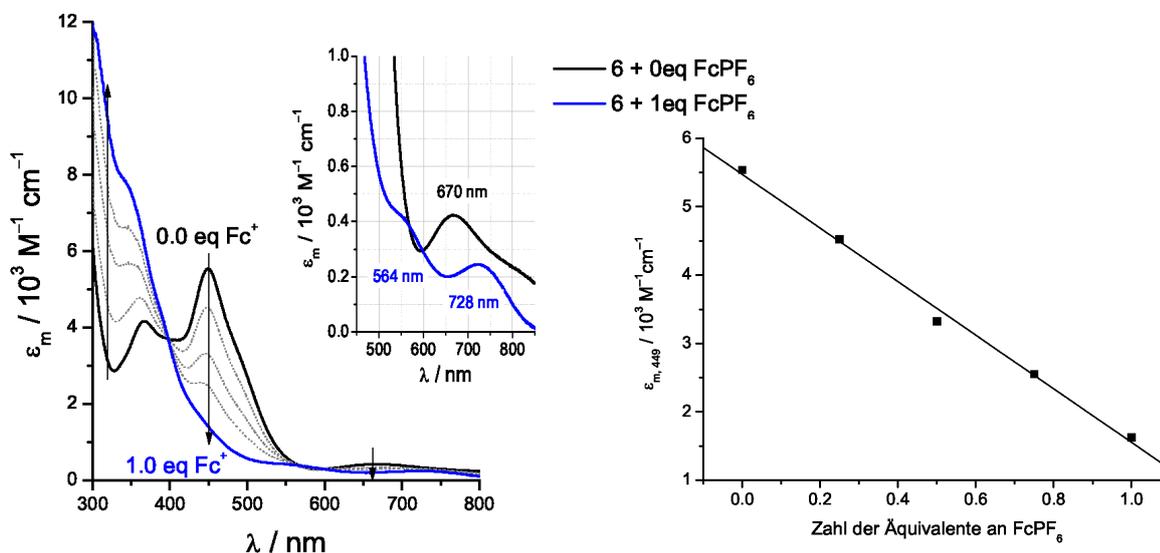


Abbildung 3.28: links: UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **3.14** mit verschiedenen Äquivalenzahlen FcPF_6 . Die Messungen wurden in Acetonitril bei RT durchgeführt. Rechts: Auftragung der Extinktion des MLCT-Übergangs bei 449 nm gegen die Menge an FcPF_6 .

Im UV/VIS-Spektrum ist für **3.14** eine sehr charakteristische Bande bei $\lambda = 449 \text{ nm}$ ($\epsilon_{449} = 5540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu sehen, die einem MLCT-Übergang vom Eisen(II)-Zentrum auf den Liganden zuzuordnen ist.^[48-51] Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität dieser Bande mit jeder Zugabe von 0.25 Äquivalenten FcPF_6 abnimmt und nach Zugabe von einem Äquivalent FcPF_6 letztendlich in der Flanke einer deutlich intensiveren kurzwelligeren Bande um 300 nm auftritt. Der isosbestische Punkt bei $\lambda = 347 \text{ nm}$ ist insofern von Bedeutung, als er unter anderem dann auftritt, wenn Ausgangsstoff und Endprodukt während einer Reaktion in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Weiterhin sind die d-d-Übergänge des Nickelzentrums von **3.14** bei $\lambda = 670 \text{ nm}$ sichtbar, die bei Zugabe von FcPF_6 einen bathochromen Effekt erfahren.

Diese Beobachtungen lassen sich mit einer erfolgreichen Oxidation von **3.14** gemäß Schema 3.15 in Einklang bringen: Nach dem Lambert-Beer-Gesetz korreliert die Absorption des MLCT-Übergangs linear mit der Konzentration der Fe^{II} -Verbindung **3.14**. Daher muss im Zuge der Oxidation bei vollständigem Umsatz die Absorption des MLCT-Übergangs bei $\lambda = 449 \text{ nm}$ linear mit der zugesetzten Menge an FcPF_6 abnehmen (Abb. 3.28 rechts). Ferner

steigt die Absorption im Bereich von 300 nm mit steigender Anzahl zugegebener Äquivalente an FcPF_6 , die den LMCT-Übergängen der entstehenden Fe^{III} -Verbindung **3.17** zugeordnet wird. Der isosbestische Punkt bei $\lambda = 347$ nm zeigt an, dass der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex in gleichem Maße entsteht, wie die entsprechende $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Verbindung **3.14** während der Oxidation mit FcPF_6 verbraucht wird. Während der Oxidation erfährt das Nickel(II)-Zentrum zur Stabilisierung des entstehenden Eisen(III)-Zentrums eine Abnahme an Elektronendichte. Diese Änderung im Ligandenfeld spiegelt sich in der bathochromen Verschiebung der Absorption der d-d-Übergänge des Nickel(II)-ions von $\lambda = 670$ nm des Edukts nach $\lambda = 728$ nm des Produkts wieder.

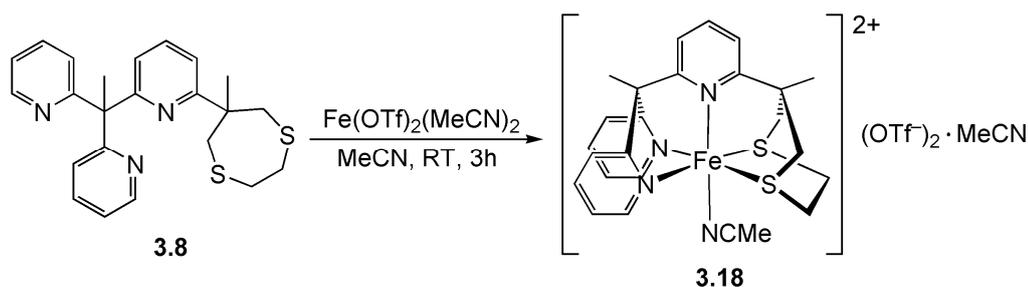
Durch die Kombination der Massenspektrometrie und der UV/VIS-Spektroskopie wurde gezeigt, dass sich der $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex **3.14** *via* SET mit FcPF_6 zu der gemischt-valenten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Spezies **3.17** oxidieren lässt. Die Isolierung des Zielkomplexes **3.17** und dessen Untersuchung auf Hydrogenaseaktivität ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

3.1.7 Eisenkomplexe von $\text{Py}_3\text{S}_2\text{Et}$ (**3.8**)

3.1.7.1 $[\text{Fe}(\text{Py}_3\text{S}_2\text{Et})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ (**3.18**)

Im Gegensatz zu Verbindung **3.7** liegen im Ligandensystem **3.8** die Schwefeldonoren nicht mehr als Thiofunktionen vor, sondern als ein cyclischer Dithioether. Dadurch ist eine verbrückende Koordination der Schwefeldonoren an zwei Metallzentren nicht mehr möglich, sodass mit **3.8** der Zugang zu mononuklearen Metallkomplexen in einer N_3S_2 -Koordinationsumgebung eröffnet wird.

Setzt man den Liganden **3.8** mit äquimolaren Mengen $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2$ in Acetonitril gemäß Schema 3.16 um, erhält man die Komplexverbindung **3.18** als ockerfarbenen Feststoff in mäßigen Ausbeuten von 53 %.



Schema 3.16: Synthese der Komplexverbindung **3.18**.

Der Erfolg der Synthese wurde mit allen verwendeten spektroskopischen Methoden zweifelsfrei bestätigt. Im Massenspektrum ist neben dem freien Liganden bei $m/z = 408.16$ als Basispeak ein schwaches Signal bei $m/z = 612.04$ (2) zu erkennen, dass dem Komplexkation mit einem koordinierten Triflatanion entspricht. Abbildung 3.29 zeigt vergleichend das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des freien Liganden (oben, 200 MHz, CDCl_3 , RT) und des erhaltenen Eisen(II)-Komplexes **3.18** (unten, 200 MHz, CD_3OD , RT). Infolge Koordination des Liganden an Eisen(II) ist in den meisten Fällen eine Verschiebung der Signale zu tieferem Feld erkennbar. Besonders aussagekräftig sind die Resonanzen der magnetisch inäquivalenten Protonen der Ethylenbrücke an den Schwefelatomen, die im freien Liganden **3.8** als Multiplett bei 2.80–2.94 ppm erscheinen. Bei der Komplexverbindung **3.18** kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals, und es erscheint wegen der höheren Rigidität der Verbindung als Multiplett mit einer komplizierten Feinstruktur bei 3.46–3.77 ppm. Weiterhin ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3.18** das Signal des koordinierten Acetonitrils (2.40 ppm) von dem des als Solvat eingelagerten, freien Acetonitrils (1.97 ppm) unterscheidbar. Offenbar tauschen koordiniertes und Solvat-Acetonitril nicht aus. Alle Signale haben die korrekte Integralstufenhöhe. Die Zuordnung der Signale wurde durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie durch 2D-NMR-Experimente (HMQC und HMBC) bestätigt. Auch die Elementaranalyse stimmt in allen Werten mit den theoretischen Werten für **3.18** · MeCN überein.

Durch Etherdiffusion in eine methanolische Lösung von **3.18** wurden Einkristalle erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.29 dargestellt.

Verbindung **3.18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem erwarteten Komplexkation, zwei Triflatanionen und einem Methanolmolekül pro asymmetrische Einheit. Das Eisen(II)-Zentrum liegt in nahezu idealer oktaedrischer Koordination vor, wobei der Ligand **3.8** eine quadratisch-pyramidale N_3S_2 -Umgebung vorgibt und ein Acetonitrilmolekül die freie Koordinationsstelle besetzt. Die Bindungslängen liegen im typischen Bereich für low-spin-Eisen(II)-Komplexe. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

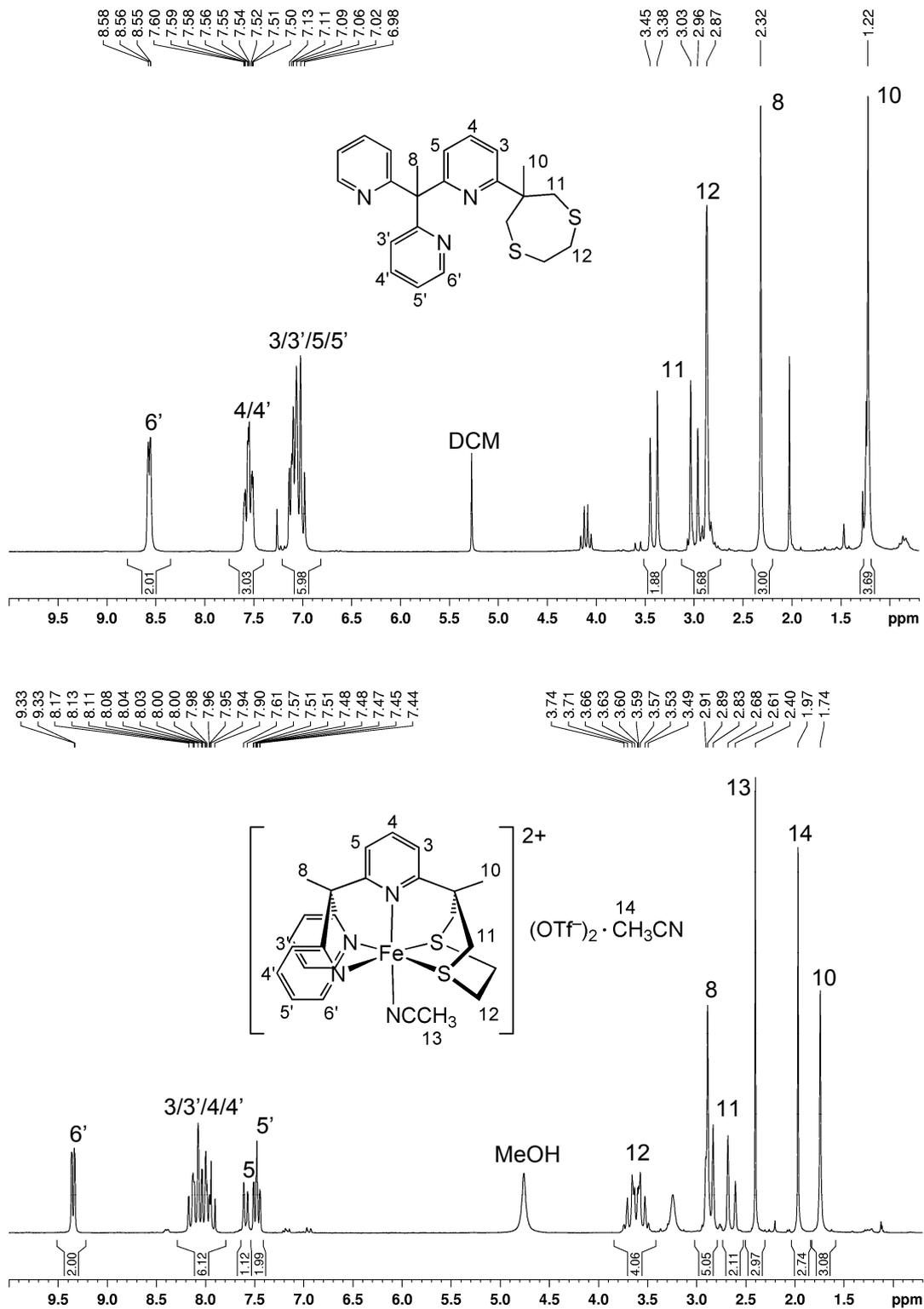


Abbildung 3.29: ¹H-NMR-Spektren (200 MHz, RT) des Liganden **3.8** (oben, CDCl₃) und der Komplexverbindung **3.18** (unten, CD₃OD).

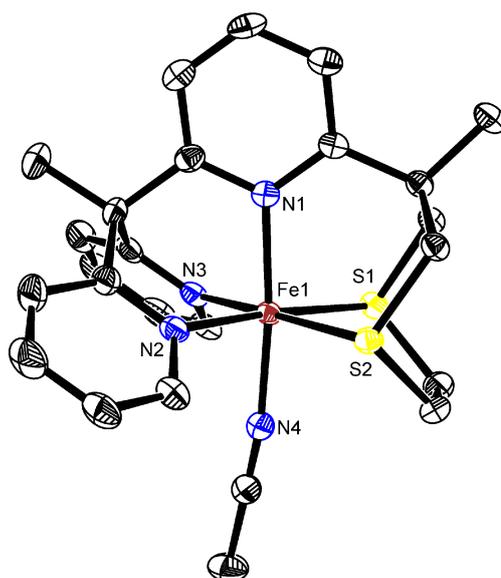


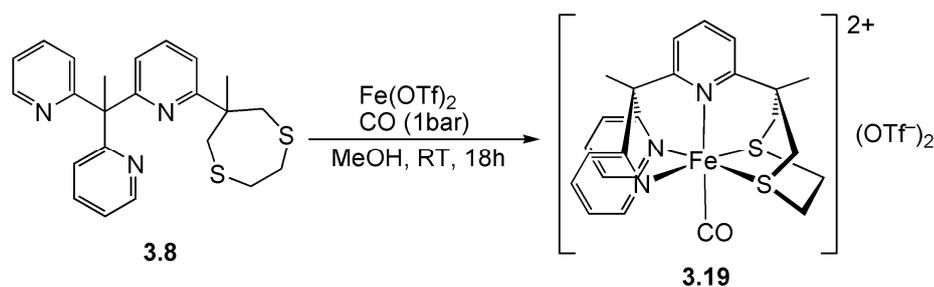
Abbildung 3.29: Kristallstruktur von **3.18**. Die Gegenanionen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Verbindung **3.18**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe1–N1	1.987(3)	N2–Fe1–N3	90.26(14)
Fe1–N2	1.968(3)	N3–Fe1–S1	92.59(10)
Fe1–N3	1.970(3)	S1–Fe1–S2	83.94(4)
Fe1–N4	1.927(3)	N3–Fe1–S2	176.03(11)
Fe1–S1	2.2554(11)	N1–Fe1–N3	88.66(14)
Fe1–S2	2.2722(11)	N1–Fe1–N4	174.26(14)

3.1.7.2 [Fe(Py₃S₂Et)(CO)](OTf)₂ (**3.19**)

Leitet man in eine Lösung von **3.8** und Fe(OTf)₂ in Methanol 30 min lang CO bei RT ein und lässt die Reaktionsmischung über Nacht unter CO-Atmosphäre rühren, so erhält man nach Ausfällen mit Diethylether den Carbonylkomplex **3.19** als ockerfarbenen Feststoff. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 3.17 dargestellt.



Schema 3.17: Synthese des Carbonylkomplexes **3.19**.

Die Analyse der IR- und NMR-Spektren, der Elementaranalyse sowie des Massenspektrums bestätigen die erfolgreiche Bildung der Komplexverbindung **3.19**. Massenspektrometrisch (ESI-MS) ist der Carbonylkomplex **3.19** nicht nachweisbar, anstelle dessen sieht man neben dem Signal bei $m/z = 231.54 (42) [M - \text{CO}]^{2+}$ ein Signal bei $m/z = 612.04 (57)$, das dem Komplexkation mit einem koordinierten Triflatanion entspricht. Das Hauptsignal bei $m/z = 408.16 (100)$ zeigt den freien Liganden. Das Signal für die C–O-Streckschwingung taucht im IR-Spektrum bei 1999 cm^{-1} auf. Die NMR-Spektren sind gut aufgelöst und zeigen die erwarteten Signale. Charakteristisch ist das Signal bei 214.61 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum (50.32 MHz, CD_3OD , RT), das dem Carbonyl-C-Atom zugeordnet wird.

Durch langsame Etherdiffusion in eine Methanollösung von **3.19** unter CO-Atmosphäre werden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Struktur von **3.19** im Festkörper ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

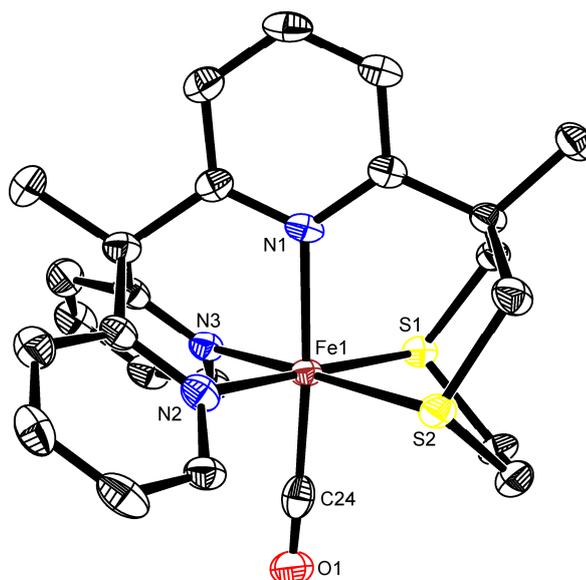


Abbildung 3.30: Kristallstruktur von **3.19**. Die Gegenanionen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Verbindung **3.19**.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe1–N1	2.037(3)	N2–Fe1–N3	89.23(14)
Fe1–N2	1.991(4)	N3–Fe1–S1	92.79(10)
Fe1–N3	1.988(4)	S1–Fe1–S2	84.00(4)
Fe1–S1	2.2531(12)	N3–Fe1–S2	175.96(10)
Fe1–S2	2.2711(12)	N1–Fe1–N3	88.63(14)
Fe1–C24	1.804(5)	N1–Fe1–C24	175.75(18)
C24–O1	1.075(5)	Fe1–C24–O1	178.4(5)

Der Carbonylkomplex **3.19** kristallisiert lösemittelfrei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem erwarteten Komplexkation und zwei Triflatanionen pro asymmetrische Einheit. Gegenüber der Komplexverbindung **3.18** treten in der Kristallstruktur von **3.19** keine Besonderheiten auf. Wie erwartet, liegt das Eisenzentrum in fast idealer oktaedrischer Koordinationsumgebung vor. Die Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für diamagnetische Eisen(II)-Komplexe. Tabelle 3.9 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

Mit den Komplexverbindungen **3.18** und **3.19** konnte gezeigt werden, dass der Ligand $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ **3.7** nicht nur als Ausgangspunkt für dinukleare Metallkomplexe dient, sondern durch einfache Modifizierung zu einem neuen Liganden für mononukleare Eisenkomplexe führen kann. Die Transformation der Thiol-Funktionen in Thioether führt zu einer starken Herabsetzung der Donorstärke der Schwefelatome, wodurch die resultierenden Metallkomplexe auch deutliche Unterschiede in der Elektronendichte des pentadentat koordinierten Metallzentrums aufweisen. So erscheint die Frequenz der C–O-Schwingungsbande im IR-Spektrum von Komplexverbindung **3.19** bei 1999 cm^{-1} und ist demnach gegenüber der Bande der CO-Streckschwingung des Eisen-Nickel-Carbonylkomplexes **3.13b** zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben. Die Differenz beträgt 75 cm^{-1} . Es handelt sich hierbei demnach um ein sehr elektronenarmes Metallzentrum, vergleichbar mit dem Eisencarbonylkomplex des Liganden Py_3N_2 , dessen CO-Streckschwingungsfrequenz 1995 cm^{-1} beträgt.^[7]

3.2 Experimenteller Teil

3.2.1 Allgemeines

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter trockener N_2 -Atmosphäre in absoluten Lösemittel in Standard-Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Verwendete absolute Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet^[52]: Diethylether, THF und Toluol wurden von Natrium-Benzophenon-Ketyl destilliert. Methanol wurde zunächst von Phtalsäureanhydrid, anschließend von KOH destilliert. Acetonitril wurde von Boroxid destilliert. Dichlormethan und Chloroform wurden von Phosphorpentoxid destilliert. Die Lagerung der absolutierten Lösemittel erfolgte in einem Schlenkkolben unter trockener N_2 -Atmosphäre auf Molekularsieb 3\AA (Acetonitril) und 4\AA (Diethylether, THF, Toluol, Methanol, Dichlormethan).

Organische und anorganische Reagenzien wurden von den Firmen Aldrich, Acros, ABCR, Strem und Fluorochem bezogen und ohne Reinigung eingesetzt. Die Verbindungen $Py(OTos)_4$ ^[8] und $Py_3(OMs)_4$ ^[7] wurden nach Literaturmethoden hergestellt.

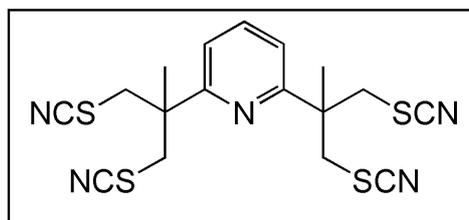
Zur Aufnahme der Daten wurden mit Ausnahme für die Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroskopie die in Kap. 2.2 beschriebenen Geräte verwendet und werden hier nicht näher erläutert:

Cyclovoltammetrie: Die Messungen wurden an einem Potentiostat des Typs „PAR Model 263A“ mit einer Platinblechelektrode als Gegenelektrode, einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode und einer Glas-Kohlenstoffelektrode (Durchmesser: 3mm) als Arbeitselektrode bei 85%iger Kompensation von R_u durchgeführt. Als Leitsalz wurde nBu_4PF_6 (0.1M in MeCN) verwendet. Die gemessenen Potenziale wurden gegen das Redoxsystem Fc/Fc^+ referenziert. Die Konzentrationen der Proben sind den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen.

UV/VIS-Spektroskopie: Gemessen wurde bei Raumtemperatur an einem Cary 50-Spektrophotometer der Firma Varian.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung

3.2.2.1 2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin (py(SCN)₄, 3.2)



$C_{17}H_{17}N_5S_4$

$M = 419.61 \text{ g mol}^{-1}$

gelblicher Feststoff

Py(OTos)₄ (**3.1**) (20 g, 23 mmol) und KSCN (36 g, 367 mmol) werden in entgastem DMF (140 ml) gelöst und 18 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser (400 ml). Die wässrige Phase wird 3mal mit Chloroform (je 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3mal mit Wasser, anschließend 1mal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das erhaltene bräunliche Öl wird an Kieselgel (Eluent: Hexan/Ethylacetat 1 : 1) gereinigt. Man erhält das Produkt als gelblichen Feststoff (4.5 g, 47 %).

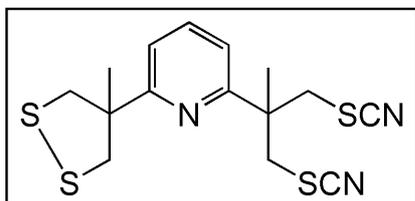
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 7.87$ (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, 4-H), 7.40 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, 3-H), 3.68/3.37 (d, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 4H, CH₂), 1.73 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 159.3$ (py-C^{ortho}), 139.1 (py-C^{para}), 131.1 (py-C^{meta}), 112.1 (SCN), 46.8 (CH₂), 44.0 (CCH₃), 22.1 (CCH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2978s, 2923s, 2149vs (SCN), 1573s, 1459s, 1379s, 1252m, 814m, 756m

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 419 (14, [M]⁺), 347 (79, [M-CH₂SCN]⁺), 320 (100, [M-CH₂SCN-HCN]⁺), 290 (73, [M-CH₂SCN-SCN]⁺), 172 (43, [M-2(SCN)₂-CH₃]⁺).

3.2.2.2 2-(4-Methyl-1,2-dithiolan-4-yl)-6-(2-methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin (py(SS)(SCN)₂, 3.3)



$C_{15}H_{17}N_3S_4$

$M = 367.58 \text{ g mol}^{-1}$

gelber Feststoff

Py(OTos)₄ (**3.1**) (1.7 g, 2 mmol) und KSCN (3 g, 31 mmol) werden in technischem DMF (23 ml) gelöst und 18 h bei 130 °C an Luft gerührt. Nach Abkühlen auf RT gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser (40 ml). Die wässrige Phase wird 3mal mit Chloroform (je 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3mal mit Wasser, anschließend 1mal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Eine säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, Eluent: Hexan/Ethylacetat 1 : 1) liefert neben Verbindung **3.2** (260 mg, 33 %) das Produkt als gelben Feststoff (78 mg, 11 %).

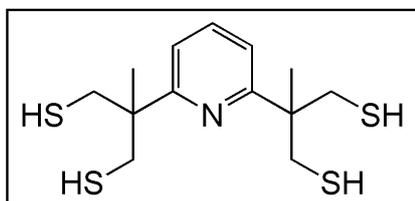
Einkristalle werden durch nochmaliges Umkristallisieren des Materials aus DCM/Hexan erhalten.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 7.77$ (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, 4-H), 7.41 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, 5-H), 7.28 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, 3-H), 3.72/3.34 (d, ²J(H,H) = 13.3 Hz, 2H, CH₂SCN), 3.67/3.19 (d, ²J(H,H) = 11.3 Hz, 2H, CH₂SS), 1.74 (s, 3H, 8-H), 1.61 (s, 3H, 11-H) ppm.

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 163.7/158.5$ (2-C), 138.4 (4-C), 120.0/119.5 (5-C), 112.5 (SCN), 56.92/46.9 (CCH₃), 50.06/44.3 (CH₂), 26.1/22.2 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2960s, 2924s, 2144vs (SCN), 1575vs, 1461s, 1374s, 806m, 746m.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 (36, [M]⁺), 303 (80, [M-2S]⁺), 288 (100, [M-2S-CH₃]⁺), 172 (53, [M-2S-CH₃-(SCN)₂]⁺).

3.2.2.3 2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiolatopropan-2-yl)pyridin (py(SH)₄, 3.4)C₁₃H₂₁NS₄M = 319.57 g mol⁻¹

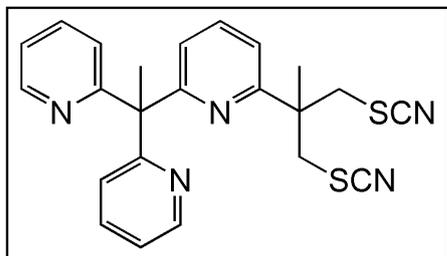
gelbes Öl

Unter Eiskühlung wird zu einer Suspension von LiAlH₄ (537 mg, 13.3 mmol) in Diethylether (20 ml) eine Lösung von **3.2** (1.86 g, 4.4 mmol) in THF (15 ml) langsam hinzugegeben. Nach erfolgter Zugabe lässt man auf RT erwärmen und rührt weitere 16 h. Die Reaktionsmischung wird mit ges. NH₄Cl-Lösung (150 ml) gequenchet und die wässrige Phase 3mal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Rohprodukt an Aluminiumoxid (Eluent: Hexan/Ethylacetat 1 : 1) gereinigt. Man erhält Verbindung **3.4** als gelbes Öl (1.1 g, 79 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.66 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, py-*H*^{para}), 7.16 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, py-*H*^{meta}), 3.17 (dd, ²J(H,H) = 13.2 Hz, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, CH₂), 2.88 (dd, ²J(H,H) = 13.2 Hz, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 4 H, CH₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.10 (dd, ³J(H,H) = 9.1 Hz, 8.2 Hz, 4H, SH) ppm.

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, RT): δ = 162.3 (2-C), 136.7 (4-C), 119.3 (3-C), 46.6 (C-CH₃), 34.9 (CH₂), 21.7 (CH₃) ppm.

3.2.2.4 2-(1-(6-(2-Methyl-1,3-dithiocyanatopropan-2-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin (py₃(SCN)₂, 3.6)



$C_{23}H_{21}N_5S_2$

$M = 431.58 \text{ g mol}^{-1}$

weißer Feststoff

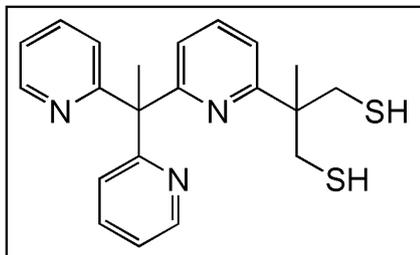
2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-diol-1,3-dimethansulfonat **3.5** (11 g, 21.75 mmol) und KSCN (20 g, 205 mmol) werden in entgastem Ethanol (110 ml) 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird Wasser (100 ml) zugegeben und die Mischung 3mal mit MTBE extrahiert. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 und anschließender Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 20 ml Diethylether über Nacht ausgerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff (5.14 g, 53 %).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 8.57$ (md, $^3J(H,H) = 4.5$ Hz, 2H, 6'-H), 7.52–7.74 (m, 3H, 4, 4'-H), 7.00–7.25 (m, 6H, 3, 3'-H, 5, 5'-H), 3.41/3.20 (d, $^2J(H,H) = 13.3$ Hz, 2H, CH_2), 2.29 (s, 3H, $C_{py}CCH_3$), 1.66 (s, 3H, CH_2CCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 165.9$ (2-C), 165.2 (2'-C), 158.3 (6-C), 148.8 (6'-C), 137.8 (4-C), 136.1 (4'-C), 123.6 (3'-C), 122.6 (3-C), 121.5 (5'-C), 118.6 (5-C), 113.1 (SCN), 60.2 (CC_{py}), 46.8 (CCH_2), 44.3 (CH_2), 27.2 (CH_2CCH_3), 22.4 ($C_{py}CCH_3$) ppm.

EA ($C_{23}H_{21}N_5S_2$, 431.58): ber. C 64.01, H 4.90, N 16.23, S 14.86 %, gef. C 64.46, H 4.94, N 16.18, S 14.93 %.

3.2.2.5 2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-dithiol (py(SH)₄, 3.7)



$C_{21}H_{23}N_3S_2$

$M = 381.56 \text{ g mol}^{-1}$

gelbes Öl

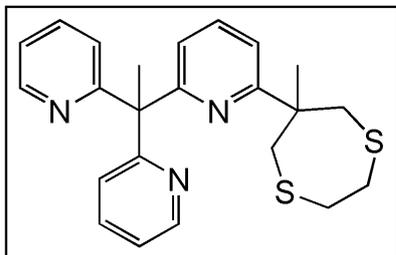
Verbindung **3.6** (5 g, 12 mmol) wird in Ethanol (100 ml) suspendiert und eine Lösung von NaBH_4 (1.1 g, 30 mmol) in Ethanol (100 ml) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT gibt man entgastes Wasser (250 ml) hinzu und neutralisiert mit konzentrierter Salzsäure. Die Lösung wird 3mal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Produkt ist ein gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wird (3.2 g, 74 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 8.57$ (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.9 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H,H}) = 0.9 \text{ Hz}$, 2H, 6'-H), 7.58 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.56 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, 4'-H), 6.98-7.17 (m, 6H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 2.91/2.67 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 13.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.34 (s, 3H, $\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$), 1.66 (s, 3H, CH_2CCH_3), 1.00 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9.1, 8.8 \text{ Hz}$, 2H, SH) ppm.

¹³C-NMR (5.32 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 166.1$ (2'-C), 164.9 (2-C), 161.96 (6-C), 148.6 (6'-C), 136.6 (4-C), 135.9 (4'-C), 123.3 (3'-C), 121.3 (5'-C), 120.4 (3-C), 119.0 (5-C), 60.2 (CC_{py}), 46.6 (CCH_2), 34.8 (CH_2), 27.0 (CH_2CCH_3), 21.6 ($\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$) ppm.

HRMS (ESI[+], MeOH): $m/z = 382.13961$ (ber. 382.14062 für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{S}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

3.2.2.6 2-(1-(6-(6-Methyl-1,4-dithiepan-6-yl)pyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin ($\text{py}_3\text{S}_2\text{Et}$, **3.8**)



$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$

$M = 407.59 \text{ g mol}^{-1}$

gelbes Öl

Zu einer Lösung von Verbindung **3.8** (1.5 g, 3.9 mmol) in THF (40 ml) wird eine Lösung von NaOMe in Methanol (1M, 12 ml, 12 mmol) gegeben und 5 min bei RT gerührt. Anschließend wird 1,2-Dibromethan (1.1 g, 0.5 ml, 6 mmol) zugetropft und 2.5 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser (250 ml) gegeben und mit konz. Salzsäure neutralisiert. Nach dreimaliger Extraktion mit DCM wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel filtriert (Eluent: MTBE). Das Produkt ist ein gelbes Öl (1.4 g, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 8.57$ (md, $^3J(\text{H,H}) = 4.6$ Hz, 2H, 6'-H), 7.56 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz), 2H, 4'-H), 7.54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 7.17-6.92 (m, 6H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 3.42/3.00 (d, $^2J(\text{H,H}) = 14.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.94-2.80 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 2.32 (s, 3H, $\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$), 1.22 (s, 3H, CH_2CCH_3) ppm.

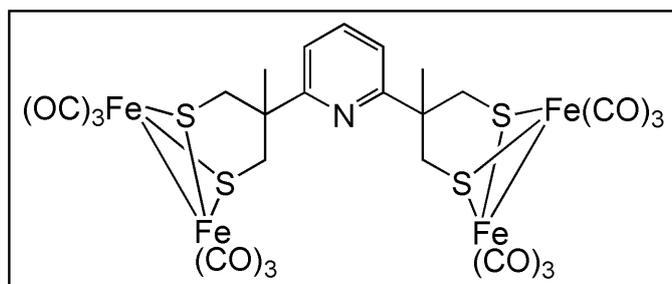
$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 166.1$ (2'-C), 164.4 (2-C), 164.2 (6-C), 148.5 (6'-C), 136.7 (4-C), 136.0 (4'-C), 124.0 (3'-C), 120.6 (5'-C), 117.6 (3-C), 60.3 (CC_{py}), 49.3 (CCH_2), 43.5 (CH_2S), 38.7 ($\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 27.7 (CH_2CCH_3), 27.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$) ppm.

HRMS (ESI[+], MeOH): $m/z = 408.15517$ (ber. 408.15627 für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{S}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+$)

3.2.2.7 Umsetzung von 3.4 mit Eisen(II)-chlorid

Verbindung **3.4** (54 mg, 0.17 mmol) wird in Methanol (1 ml) vorgelegt und mit einer Lösung von LiOMe in Methanol (1 M, 0.72 ml, 0.72 mmol) deprotoniert. Eine Lösung von FeCl₂ in Methanol (1 M, 0.35 ml, 0.35 mmol) wird zugetropft, woraufhin sofort ein grünlich brauner Feststoff ausfällt. Die erhaltene Suspension wird filtriert, 3mal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wegen Unlöslichkeit in den gängigen Lösemitteln und der pyrophoren Eigenschaft an Luft wurden keine analytischen Daten erhoben.

3.2.2.8 [Fe₄(pyS₄)(CO)₁₂] (3.9)



$$M = 875.04 \text{ g mol}^{-1}$$

orange-roter Feststoff

Eine Mischung aus **3.4** (464 mg, 1.5 mmol) und Fe₃(CO)₁₂ (1.8 g, 3.6 mmol) in Toluol (20 ml) wird 3.5 h bei 90 °C gerührt. Neben starker Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von grün nach rotbraun zu beobachten. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Hexan/DCM 7 : 2). Man erhält einen orange-roten Feststoff (222 mg, 38 %).

Einkristalle werden durch Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung in Hexan über Nacht erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2072vs (CO), 2038vs (CO), 2026vs (CO), 1991vs (CO), 1971vs (CO).

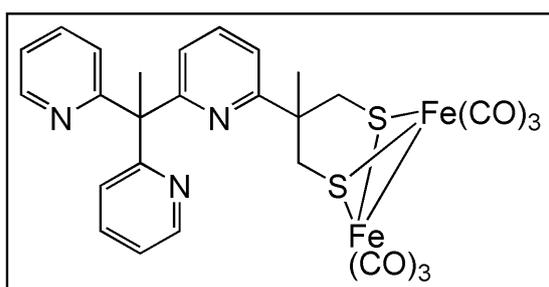
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 875 (2, [M]⁺), 791 (18, [M-CO]⁺), 763 (1, [M-4CO]⁺), 735 (9, [M-5CO]⁺), 707 (7, [M-6CO]⁺), 679 (8, [M-7CO]⁺), 651 (7, [M-8CO]⁺), 623 (10, [M-9CO]⁺), 595 (15, [M-10CO]⁺), 567 (12, [M-11CO]⁺), 539 (60, [M-12CO]⁺).

3.2.2.9 Umsetzung von 3.7 mit Eisen(II)-Triflat

3.7 (38 mg, 0.1 mmol) wird in Methanol (1 ml) gelöst und mit einer Lösung von NaOMe (6 mg, 0.1 mmol) in Methanol (1 ml) versetzt. Anschließend gibt man $(\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2)$ (40 mg, 0.1 mmol) in Acetonitril (1 ml) hinzu; die Farbe ändert sich von gelb nach intensiv rot. Etherdiffusion in die Reaktionslösung über Nacht liefert einen rotbraunen Feststoff. Die Zusammensetzung des Produkts konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

MS (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 652.58 (5, $[\text{Fe}_3(\mathbf{7}_{-2\text{H}})_3]^{2+}$) 463.02 (26, $[\text{Fe}_3(\mathbf{7}_{-2\text{H}})_2]^{2+}$), 435.05 (19, $[\text{Fe}(\mathbf{7}_{-2\text{H}})]^+$), 380.12 (68, $[\text{py}_3\text{S}_2]^+$), 302.17 (100, $[\text{py}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{S}_2]^+$).

3.2.2.10 $[\text{Fe}_2(\text{py}_3\text{S}_2)(\text{CO})_6]$ (3.10)



$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$

$M = 659.29 \text{ g mol}^{-1}$

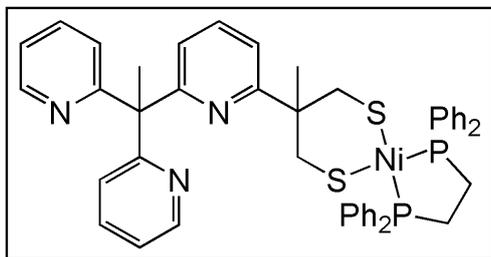
roter Feststoff

3.7 (500 mg, 1.3 mmol) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (660 mg, 1.3 mmol) werden in Toluol (24 ml) 3 h bei 90 °C gerührt. Es ist starke Gasentwicklung und ein Farbumschlag von grün nach rotbraun zu beobachten. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Hexan/Ethylacetat 3 : 2). Man erhält einen roten Feststoff (197 mg, 23 %).

Einkristalle werden durch Abkühlen einer heiß gesättigten Hexanlösung über Nacht erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2029vs (CO), 1990s (CO), 1967vs (CO).

MS (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 659.96 (2, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 380 (100, $[\text{M}-\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^+$).

3.2.2.11 [Ni(dppe)(py₃S₂)] (3.11)C₄₇H₄₅N₃NiP₂S₂M = 836.65 g mol⁻¹

orange-roter Feststoff

3.7 (632 mg, 1.66 mmol) und Ni(dppe)Cl₂ (787 mg, 1.49 mmol) werden in THF (20 ml) vorgelegt und eine Lösung von NaOMe (180 mg, 3.31 mmol) in Methanol (3 ml) langsam zugetropft. Die Lösung verfärbt sich sofort tiefrot und geringe Mengen eines weißen Niederschlags entstehen. Nach 3 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung filtriert und das Volumen auf ca. 5 ml eingeeengt. Der durch Zugabe von Diethylether (30 ml) entstandene orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Ether gewaschen. Der Feststoff wird in DCM (10 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Entfernung des Lösemittels im Vakuum liefert einen orange-roten Feststoff (870 mg, 70 %).

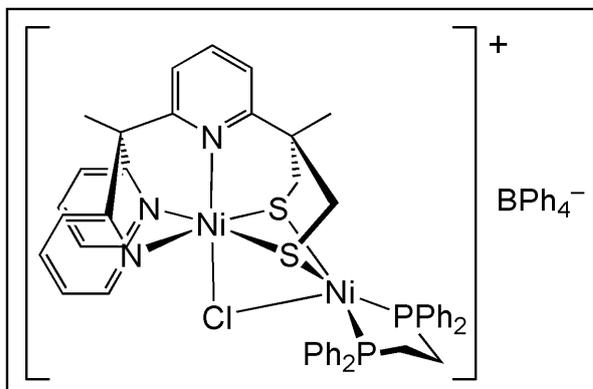
Einkristalle werden durch langsames Verdampfen einer Acetonlösung erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = 8.45 (br, 2H, 6'-H), 7.92-6.83 (m, 29H, H^{arom.}), 2.80/2.49 (d, ²J(H,H) = 13.1 Hz, 2H, CH₂S), 2.19 (br, 4H, P(CH₂)₂P), 2.11 (s, 3H, Py-CCH₃), 1.15 (s, 3H, CH₂CCH₃).

³¹P-NMR (80.95 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = 55.68 ppm.

MS (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 836.16 (100, [M+H]⁺), 380.12 (69, [py₃S₂]⁺).

EA (C₄₇H₄₅N₃NiP₂S₂ · (CH₃)₂CO, 894.73): ber. C 67.12, H 5.75, N 4.70, S 7.17 %, gef. C 66.93, H 5.51, N 4.69, S 7.25 %.

3.2.2.12 $[\text{Ni}_2(\text{dppe})(\text{py}_3\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]^+(\text{BPh}_4^-)$ (3.12)
 $\text{C}_{71}\text{H}_{65}\text{BClN}_3\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$
 $M = 1250.02 \text{ g mol}^{-1}$

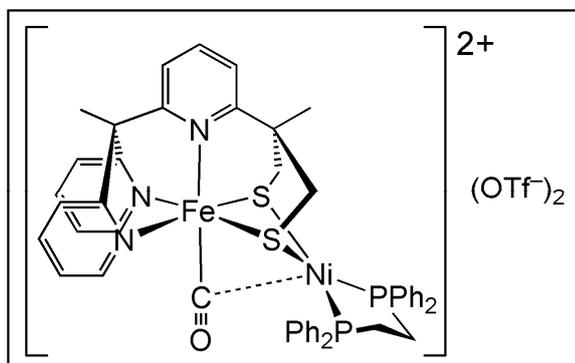
roter mikrokristalliner Feststoff

3.11 (57 mg, 68 μmol) werden in Methanol (2 ml) gelöst und mit einer Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (17 mg, 72 μmol) in Methanol (1 ml) versetzt. Es ist sofort eine Farbvertiefung der roten Lösung zu beobachten. Es wird 1 h bei RT gerührt und anschließend NaBPh_4 (47 mg, 137 μmol) als Feststoff zugegeben. Der entstandene ockerfarbene Niederschlag wird filtriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird in Acetonitril aufgenommen, die Lösung auf ca. 2 ml eingengt und über Nacht bei -28°C gelagert. Der ausgefallene kristalline Feststoff wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein mikrokristalliner roter Feststoff (52 mg, 61 %).

Einkristalle werden durch Etherdiffusion in eine Lösung von **3.12** in Acetonitril erhalten.

MS (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 928.09 (100, $[\text{M}]^+$), 464.05 (10, $[\text{M}]^{2+}$), 446.56 (10, $[\text{M}-\text{Cl}]^{2+}$).

EA ($\text{C}_{71}\text{H}_{65}\text{BClN}_3\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$, 1250.02): ber. C 68.22, H 5.24, N 3.36 %, gef. C 67.88, H 5.28, N 3.47 %.

3.2.2.13 $[\text{FeNi}(\text{CO})(\text{dppe})(\text{py}_3\text{S}_2)]^{2+}(\text{OTf})_2$ (3.13a)
 $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{NiO}_7\text{P}_2\text{S}_4$
 $M = 1218.64 \text{ g mol}^{-1}$

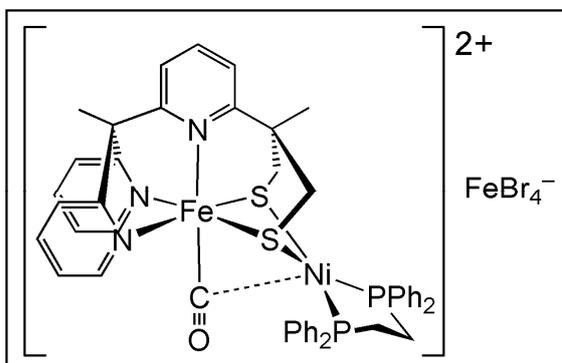
rotbrauner Feststoff

3.11 (50 mg, 60 μmol) wird in Methanol (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (22 mg, 60 μmol) in Methanol (2 ml) versetzt. Unter Rühren wird durch die rote Lösung 30 min lang ein schwacher CO-Strom geleitet. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter CO-Atmosphäre gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus MeCN/Et₂O unter CO-Atmosphäre umkristallisiert. Man erhält einen rotbraunen kristallinen Feststoff (23 mg, 31 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060w, 2948w, 1945s (CO), 1434s, 1264vs, 1140s, 1027s, 752s, 693s, 632vs.

MS (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 459.56 (11, $[\text{M}]^{2+}$), 445.56 (100, $[\text{M}-\text{CO}]^{2+}$), 380.12 (77, $[\text{Py}_3\text{S}_2]^+$).

EA ($\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{NiO}_7\text{P}_2\text{S}_4$, 1218.64): ber. C 49.28, H 3.72, N 3.45, S 10.52 %, gef. C 49.10, H 3.47, N 3.11, S 9.69 %.

3.2.2.14 $[\text{FeNi}(\text{CO})(\text{dppe})(\text{py}_3\text{S}_2)]^{2+} [\text{FeBr}_4]^{2-}$ (3.13b)

$$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{Fe}_2\text{N}_3\text{NiOP}_2\text{S}_2$$

$$M = 1295.97 \text{ g mol}^{-1}$$

rotbrauner Feststoff

3.11 (300 mg, 0.36 mmol) wird in DCM (5 ml) gelöst und mit einer Lösung von $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ (240 mg, 0.74 mmol) in DCM (5 ml) versetzt. Es kommt sofort zu einer Gasentwicklung und der Bildung eines graubraunen Niederschlags. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der gräulichbraune Feststoff wird mit DCM gewaschen und anschließend aus MeOH/Et₂O umkristallisiert. Man erhält das Produkt als rotbraunen kristallinen Feststoff (307 mg, 66 %).

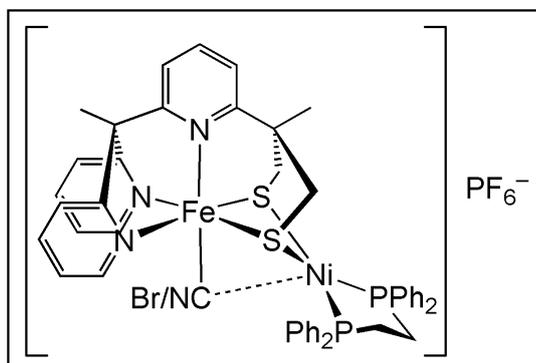
Einkristalle werden durch vorhergehenden Anionenaustausch mit NaBPh₄ in Methanol und anschließende Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3049w, 2970w, 2913w, 1924s (CO), 1594m, 1428s, 1099s, 758s, 690vs.

MS (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 459.56 (23, [M]²⁺), 445.56 (53, [M-CO]²⁺), 380.12 (100, [py₃S₂]⁺).

MS (ESI[-], MeOH): m/z (%) = 375.60 (16, [FeBr₄]⁻), 294.69 (100, [FeBr₃]⁻), 250.74 (29, [FeBrCl]⁻).

EA (C₄₈H₄₅Br₄Fe₂N₃NiOP₂S₂ · Et₂O, 994.63): ber. C 45.59, H 4.05, N 3.07, S 4.68 %, gef. C 45.44, H 4.04, N 3.08, S 4.62 %.

3.2.2.15 $[\text{FeNi}(\text{Br}_{0.09}\{\text{CN}\}_{0.91})(\text{dppe})(\text{py}_3\text{S}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ (3.14)

$$\text{C}_{47.91}\text{H}_{45}\text{Br}_{0.09}\text{F}_6\text{FeN}_{3.91}\text{NiP}_3\text{S}_2$$

$$M = 1068.33 \text{ g mol}^{-1}$$

rotbrauner Feststoff

3.13b (78 mg, 60 μmol) wird in Methanol (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von Et_4NCN (10 mg, 64 μmol) in Methanol (2 ml) versetzt. Die Lösung wird 1 h am Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird NH_4PF_6 (20 mg, 120 μmol) als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung eine weitere Stunde gerührt. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wird filtriert und mit wenig Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril/ Et_2O umkristallisiert. Man erhält einen rotbraunen, kristallinen Feststoff (38 mg, 59 %).

Einkristalle werden durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung innerhalb einiger Tage erhalten.

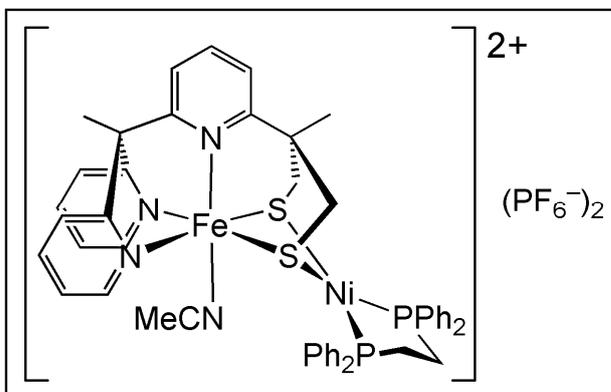
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3067w, 2966w, 2912w, 2046s (CN), 1595m, 1571m, 1464s, 1430s, 1277s, 1240s, 1102s, 838vs (PF_6^-), 751s, 699s.

MS (ESI[+], MeOH): 917.13 (100, $[\text{M}_{\text{CN}}]^+$), 458 (24, $[\text{M}_{\text{CN}}]^{2+}$), 445.56 (5, $[\text{M}-\text{CN}/\text{Br}]^{2+}$), 380.12 [13, $[\text{py}_3\text{S}_2]^+$].

EA ($\text{C}_{47.91}\text{H}_{45}\text{Br}_{0.09}\text{F}_6\text{FeN}_{3.91}\text{NiP}_3\text{S}_2$, 1068.33): ber. C 53.86, H 4.25, N 5.13, S 6.00 %, gef. C 53.86, H 4.04, N 5.05, S 5.30 %.

UV/VIS (MeCN): $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

3.2.2.16 $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{MeCN})(\text{py}_3\text{S}_2)]^+(\text{PF}_6^-)_2$ (**3.15**)

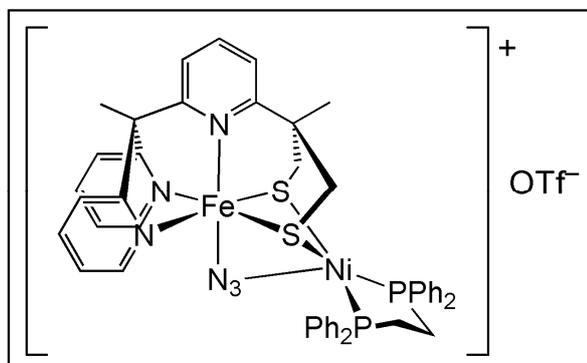


$\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{NiP}_4\text{S}_2$

$M = 1238.51 \text{ g mol}^{-1}$

dunkelrote Kristalle

Einkristalle dieser Verbindung wurden während eines Kristallisationsversuches (Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung des Komplexes **3.13b** nach vorangegangenem Anionenaustausch mit NH_4PF_6) nach 2 Wochen erhalten. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegte die Bildung der Komplexverbindung **3.15**.

3.2.2.17 $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{N}_3)(\text{py}_3\text{S}_2)]^+(\text{OTf}^-)$ (**3.16**)

$$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{FeN}_6\text{NiO}_3\text{P}_2\text{S}_3$$

$$M = 1083.59 \text{ g mol}^{-1}$$

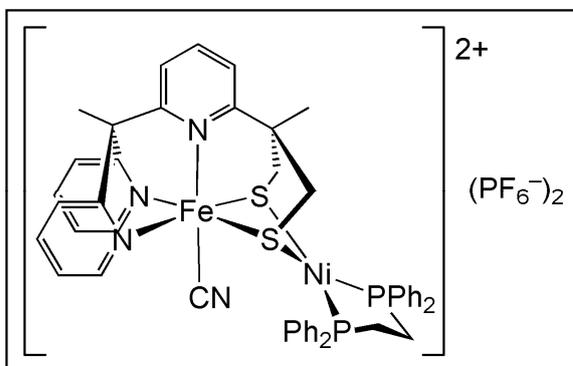
rotbrauner Feststoff

Eine Lösung aus Verbindung **3.11** (53 mg, 63 μmol) und NaN_3 (6 mg, 95 μmol) in Methanol (3 ml) wird mit einer Lösung von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (23 mg, 63 μmol) in MeOH (2 ml) versetzt. Aus der entstehenden roten Lösung fällt umgehend ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach Rühren bei RT über Nacht wird der Feststoff abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der mit paramagnetischen Bestandteilen verunreinigt ist. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Einkristalle wurden durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung von **3.16** innerhalb einiger Tage erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2053s (N_3), 1433m, 1271s, 1147s, 1033s, 695vs, 633vs.

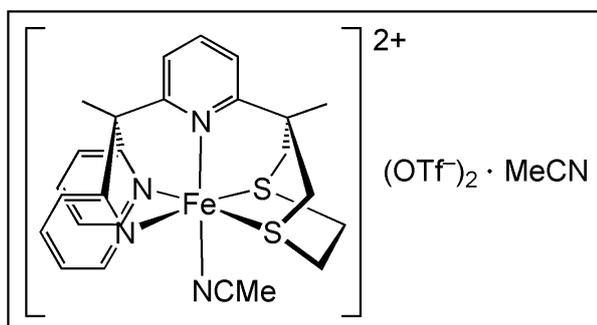
MS (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 933.13 (12, $[\text{M}]^+$), 445 (43, $[\text{M}-\text{N}_3]^{2+}$), 380.12 (59, $[\text{M}-\text{Fe}-\text{N}_3-\text{Ni}(\text{dppe})]^+$).

3.2.2.18 $[\text{FeNi}(\text{CN})(\text{dppe})(\text{py}_3\text{S}_2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ (3.17)

$$M = 1223.48 \text{ g mol}^{-1}$$

Zu einer Lösung von Komplexverbindung **3.14** (53 mg, 49.6 μmol) in Acetonitril (2 ml) wird eine Lösung von FePF_6 (17 mg, 51.3 μmol) in Acetonitril (2 ml) gegeben. Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht hat sich die Lösung von rot nach grün verfärbt. Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte vollständigen Umsatz an, die Isolierung des gewünschten Materials gelang jedoch bisher nicht.

MS (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 917.31 (1, $[\text{M}]^+$), 458.56 (86, $[\text{M}]^{2+}$), 380.12 (100, $[\text{M}-\text{FeCN}-\text{Ni}(\text{dppe})]^+$).

3.2.2.19 $[\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{py}_3\text{S}_2\text{Et})]^{2+}(\text{OTf})_2 \cdot \text{MeCN}$ (3.18)

$$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{O}_6\text{S}_4 \cdot \text{MeCN}$$

$$M = 843.68 \text{ g mol}^{-1}$$

ockerfarbener Feststoff

3.8 (150 mg, 0.37 mmol) wird in Acetonitril (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2$ (165 mg, 0.38 mmol) in Acetonitril (2 ml) versetzt. Die rote Lösung wird 3 h bei RT gerührt, danach lässt man Diethylether direkt in die Reaktionslösung über Nacht eindiffundieren. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Ether gewaschen. Das Produkt ist ein ockerfarbener Feststoff (168 mg, 53 %).

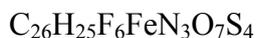
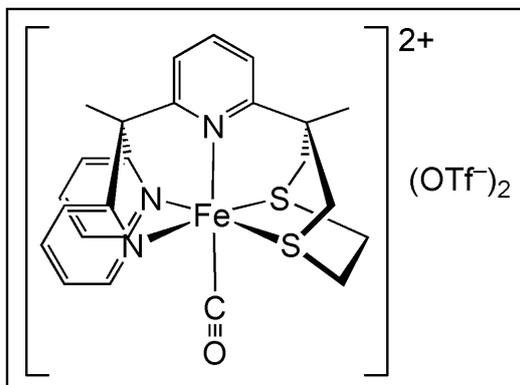
Einkristalle werden durch Etherdiffusion in eine Methanollösung über Nacht erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD , RT) : $\delta = 9.34$ (md, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, 2H, 6'-H), 8.05-8.21 (m, 3H, 3-H, 3'-H), 8.00 (dt, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 2H, 4'-H), 7.94 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1H, 4-H), 7.59 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.48 (dt, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 5'-H), 3.46-3.77 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 2.89 (s, 3H, CpyCCH_3), 2.87/2.64 (d, $^2J(\text{H,H}) = 15.2$ Hz, CH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3CN , koordiniert), 1.97 (s, 3H, CH_3CN , nicht koordiniert), 1.74 (s, 3H, CH_2CCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_3OD , RT): $\delta = 169.9$ (2'-C), 163.2 (2-C), 161.5 (6-C), 158.7 (6'-C), 138.9 (4'-C), 137.1 (4-C, CH_3CN), 123.8 (5'-C), 122.5 (3-C), 122.4 (3'-C), 120.2 (5-C), 55.8 (CC_{py}), 42.9 (CH_2CCH_3), 39.4 (CH_2), 39.2 ($\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 27.6 (CH_2CCH_3), 23.0 ($\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$), 3.3 (CH_3CN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2989w, 2945w, 1597w, 1468m, 1252s, 1162s, 1023s, 758s, 636vs.

EA ($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{O}_6\text{S}_4 \cdot \text{MeCN}$, 843.68): ber. C 41.28, H 3.70, N 8.30, S 15.20 %, gef. C 41.29, H 3.67, N 7.93, S 15.45 %.

3.2.2.20 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{py}_3\text{S}_2\text{Et})]^{2+}(\text{OTf})_2$ (3.19)

$$M = 789.59 \text{ g mol}^{-1}$$

ockerfarbener Feststoff

3.8 (150 mg, 0.37 mmol) wird in Methanol (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (135 mg, 0.38 mmol) in Methanol (2 ml) versetzt. Es wird 30 min CO in die Reaktionslösung eingeleitet und über Nacht unter CO-Atmosphäre bei RT gerührt. Durch Etherdiffusion in die rote Lösung während 2 Tagen fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wird. Das Produkt ist ein ockerfarbener Feststoff (140 mg, 48 %).

Einkristalle werden durch langsame Etherdiffusion in eine Methanollösung unter CO-Atmosphäre innerhalb weniger Tage erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD , RT): $\delta = 9.36$ (md, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, 2H, 6'-H), 8.43 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1H, 3-H), 8.33 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1H, 4-H), 8.07-8.24 (m, 4H, 3'-H, 4'-H), 8.04 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.53 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 5'-H), 3.57-4.09 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 2.94 (s, 7H, CH_2 , $\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$), 1.94 (s, 3H, CH_2CCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_3OD , RT): $\delta = 214.6$ (CO), 165.9 (2'-C), 158.7 (6-C), 158.6 (2-C), 157.8 (6'-C), 141.4 (4-C), 140.6 (4'-C), 124.5 (3'-C, 5'-C), 123.9 (3-C), 121.8 (5-C), 55.8 (CC_{py}), 42.7 (CH_2CCH_3), 42.1 (CH_2), 39.0 ($\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$), 27.2 (CH_2CCH_3), 22.7 ($\text{C}_{\text{py}}\text{CCH}_3$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2972w, 1999s (CO), 1594w, 1477m, 1266s, 1234s, 1167s, 1140s, 1023s, 758s, 636s.

EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{O}_7\text{S}_4$, 789.59): ber. C 39.55 H 3.19, N 5.32, S 16.24 %, gef. C 39.52 H 3.47, N 5.27, S 16.46 %.

3.3 Zusammenfassung

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese und das Koordinationsverhalten der beiden neuen pentadentaten Liganden $\text{Py}(\text{SH})_4$ und $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ beschrieben (Abbildung 3.31). Die Synthese von $\text{Py}(\text{SH})_4$ **3.4** gelang innerhalb von 2 Stufen aus dem entsprechenden Tetratosylat **3.1**; $\text{Py}_3(\text{SH})_2$ **3.7** wurde mit einer ähnlichen Synthesestrategie aus dem Dimesylat $\text{Py}_3(\text{OMs})_2$ erhalten. Beide Systeme sind im Multigrammmaßstab zugänglich.

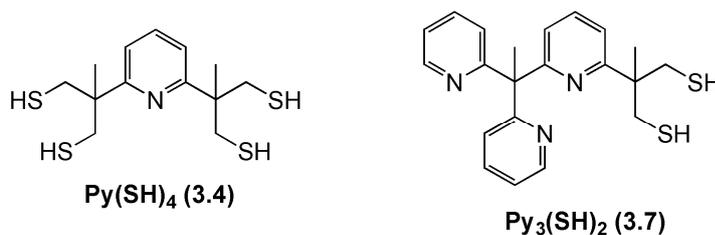
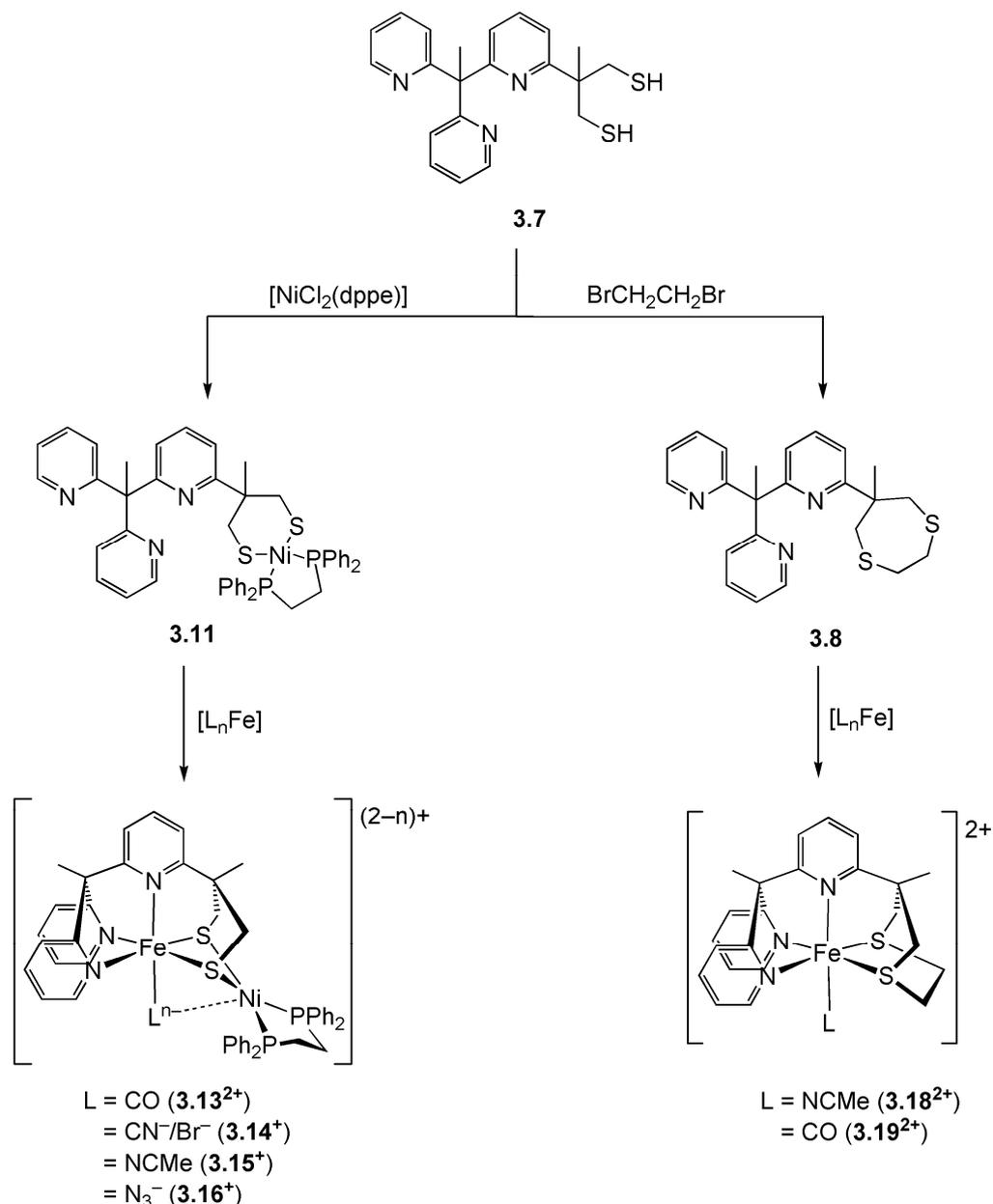


Abbildung 3.31: Die in dieser Arbeit vorgestellten und untersuchten Liganden $\text{Py}(\text{SH})_4$ und $\text{Py}_3(\text{SH})_2$.

Die Untersuchungen des Koordinationsverhaltens von $\text{Py}(\text{SH})_4$ gestalteten sich als schwierig: Die Umsetzung mit Eisen(II)-Salzen lieferte keine definierten Verbindungen. Aus der Reaktion von Verbindung **3.4** konnte zwar der tetranukleare Eisenkomplex $(\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PyS}_4))$ **3.9** erhalten werden, allerdings war es nicht möglich, für Folgeuntersuchungen handhabbare Mengen in reiner Form zu isolieren.

Verbindung **3.7** offenbarte sich hingegen als vielseitig einsetzbarer Ligand, wie es in Schema 18 überblicksartig dargestellt ist. Durch Umsetzung von **3.7** mit $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ erhält man den mononuklearen Nickelkomplex $(\text{Ni}(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{dppe}))$ **3.11**, der als Ausgangspunkt für zahlreiche weitere Metallkomplexe dient. Neben dem homodinuklearen Nickelkomplex **3.13** mit einem verbrückendem Chloridoliganden erhält man auch heterodinukleare FeNi-Komplexe des Typs $[\text{FeNi}(\text{dppe})(\text{Py}_3\text{S}_2)(\text{L}^{n-})]^{(2-n)+}$, bei denen die Metallzentren über die Dithiolatfunktionen des Liganden miteinander verbrückt sind und das Eisenzentrum quadratisch-pyramidal durch die Stickstoff- und Schwefelatome des pentadentaten Liganden **3.7** koordiniert ist. Die sechste Koordinationsstelle des Eisens lässt sich variabel mit verschiedenen Coliganden L besetzen (hier $\text{L} = \text{CO}$ **3.13**, CN^-/Br^- **3.14**, NCMe **3.15**, N_3^- **3.16**).

Setzt man Verbindung **3.7** mit 1,2-Dibromethan um, so erhält man das pentadentate Ligandensystem **3.8**. Dieses bildet mononukleare Eisen(II)-Komplexe, die im Gegensatz zu den FeNi-Systemen des Liganden **3.7** über elektronenarme Metallzentren verfügen.



Schema 3.18: Schematische Darstellung des Aufbaus der hier vorgestellten dinuklearen FeNi-Komplexe und der mononuklearen Eisenverbindungen ausgehend von **3.7**.

Die erhaltenen FeNi-Komplexe wurden unter anderem röntgenkristallographisch untersucht. Mit einer dithiolatverbrückten Fe^{II}Ni^{II}-Paarung zeigen sie strukturelle Gemeinsamkeiten mit den FeNi-Hydrogenasen. So sind die Fe–Ni-Distanzen zwischen 3.05 Å und 2.80 Å mit den Abständen der Metallzentren vergleichbar, wie sie in den oxidierten, inaktiven Formen Ni-A und Ni-B der FeNi-Hydrogenasen gefunden werden. Auch die M–μ-S-Abstände der Modellverbindungen stimmen gut mit denen der Hydrogenasen überein.

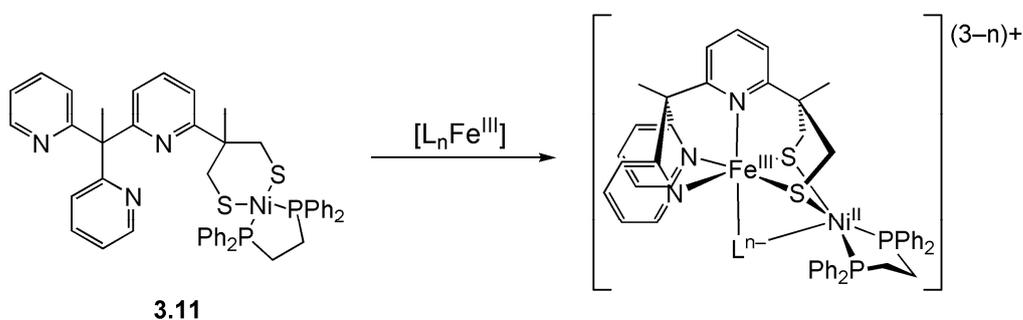
Die eisenzentrierten Coliganden L zeichnen sich ferner durch eine mehr oder minder starke Wechselwirkung mit dem Nickelzentrum aus. Durch diese Wechselwirkungen variieren die

Fe–Ni-Abstände zwischen den untersuchten Modellverbindungen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das Ni(dppe)-Fragment flexibel auf die Wechselwirkungen reagieren kann, während das Eisenzentrum durch die pentadentate Koordination fixiert ist.

Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass der Cyanidkomplex **3.14** einer Ein-Elektronen-Oxidation bei milden Potentialen unterworfen werden kann ($E_{1/2} = -235$ mV vs. Fc/Fc⁺). Durch Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie wurde belegt, dass Verbindung **3.14** *via* SET mit Fc⁺ zu einer gemischt-valenten Fe^{III}Ni^{II}-Verbindung auf präparativer Skala oxidierbar ist. Derartige Systeme sind für die Modellierung des Ni-C-Zustandes der FeNi-Hydrogenasen von Interesse, die eine gemischt-valente Fe^{II}Ni^{III}-Paarung im aktiven Zentrum aufweisen.

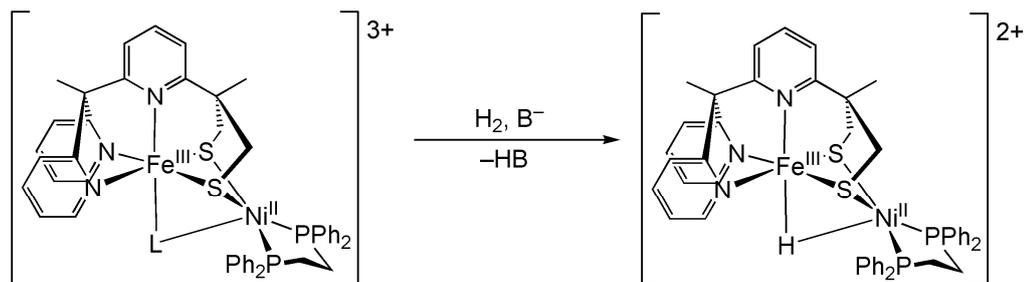
3.4 Ausblick

In einem Folgeprojekt werden derzeit DFT-Modellierungen der hier vorgestellten FeNi-Komplexe durchgeführt.^[53] Die ersten Ergebnisse der theoretischen Rechnungen für die hier vorgestellten Modellsysteme stimmen sehr gut mit den Daten aus den Kristallstrukturen überein. Darauf basierend wurde auch die Struktur des nachgewiesenen Cyanidkomplexes mit Fe^{III}Ni^{II}-Paarung theoretisch modelliert und im Zuge der Oxidation eine starke Abnahme der Fe–Ni-Bindungslänge festgestellt; sie liegt nun im Bereich des Wertes, der für den Ni–C-Zustand der Hydrogenasen ermittelt wurde. Dies Ergebnis gilt es nun, mit experimentellen Daten zu untermauern. Weitere Versuche zur Isolierung des nachgewiesenen Fe^{III}Ni^{II}-CN-Komplexes erscheinen daher sehr lohnend. Im Zuge dessen sollte überprüft werden, ob Fe^{III}Ni^{II}-Komplexe auf direktem Wege durch Umsetzung des Nickelkomplexes **3.11** mit geeigneten Eisen(III)-Vorläufern zugänglich sind (Schema 3.19).



Schema 3.19: Vorschlag für die direkte Synthese eines Fe^{III}Ni^{II}-Komplexes.

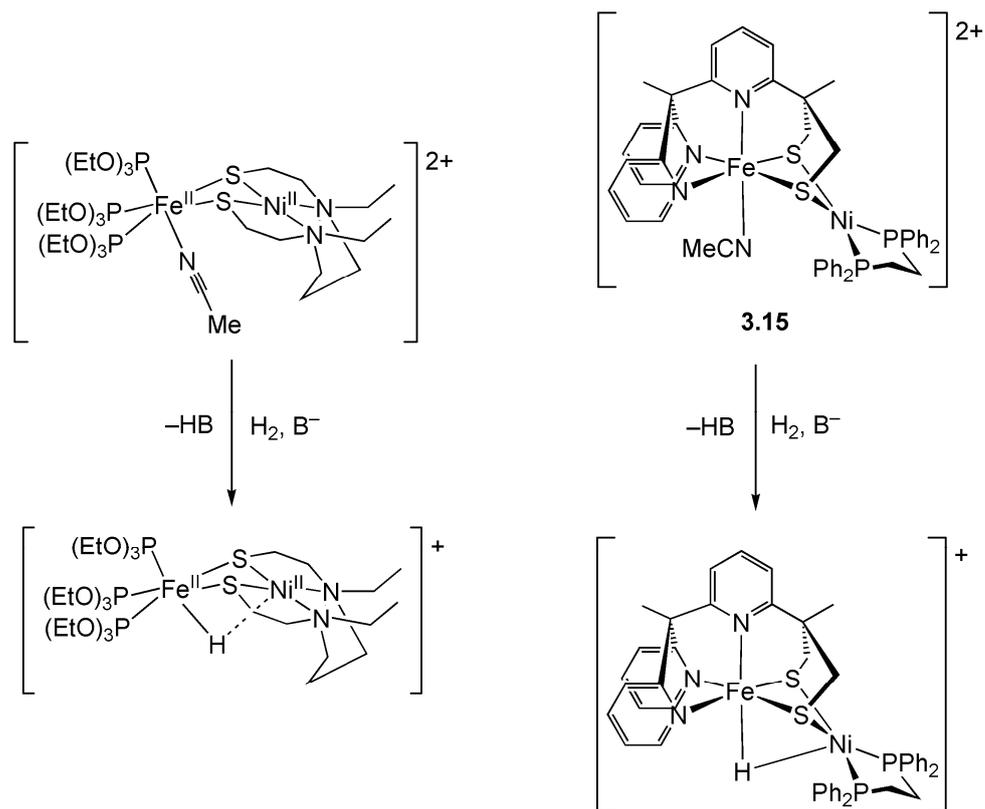
Nimmt man an, der Coligand in einem möglichen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex habe nur schwaches Koordinationsvermögen, so könnte man einen derartigen Komplex hinsichtlich der Aktivierung von Wasserstoff mit einer Hilfsbase als Protonenfänger untersuchen, wie es Ogo *et al.* mit einem $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -System beschrieben haben^[54] (Schema 3.20 und 3.21). Auf diesem Wege erhalte man einen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Hydridokomplex als Modellsystem für den Ni-C-Zustand der FeNi-Hydrogenasen. Eine derartige Modellverbindung ist bislang nicht beschrieben.



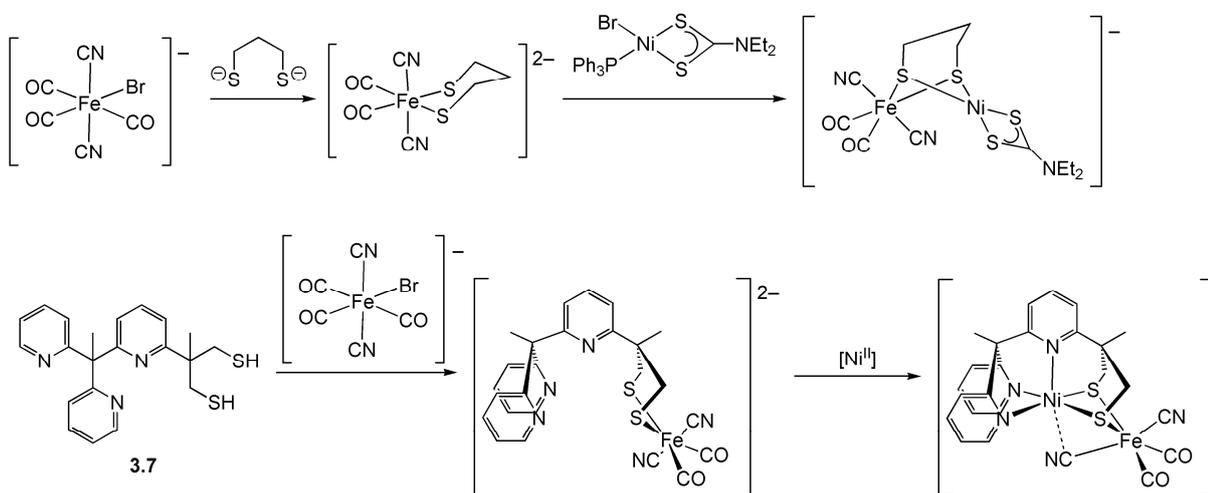
Schema 3.20: Mögliche Wasserstoffaktivierung durch einen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem hemilabilen Coliganden L.

Im Zusammenhang mit der Wasserstoffaktivierung ist auch der Acetonitrilkomplex **3.15** ein sehr interessantes System. Dieser besitzt genau wie die von Ogo *et al.* beschriebene Verbindung einen schwach koordinierenden Acetonitrilliganden, der in Lösung durch Dekoordination eine Vakanz erzeugen sollte, an der die Wasserstoffaktivierung erfolgen kann (Schema 3.21).

Alle hier vorgestellten FeNi-Komplexe zeichnen sich dadurch aus, dass das Eisenzentrum das eigentlich reaktive Zentrum ist. In den FeNi-Hydrogenasen ist vermutlich das Nickelion das Reaktionszentrum der Wasserstoffaktivierung, sodass die hier vorgestellten Modellverbindungen als „invertiert“ bezeichnet werden können. Um der Natur etwas näher zu kommen, wäre die Synthese eines mononuklearen Eisenkomplexes ausgehend von Ligand **3.7** denkbar, wie es Tatsumi *et al.* beschrieben haben^[55] (vgl. Kap. 1.2.2.2). Dieser mononukleare Eisenkomplex ließe sich im Anschluss mit geeigneten Nickelvorläufern zu FeNi-Systemen umsetzen, bei denen im Vergleich zu den hier vorgestellten Verbindungen die Metallzentren formal ihre Plätze getauscht haben und das Nickelzentrum durch den Liganden pentadentat koordiniert wird. Bei einem solchen System wäre denkbar, dass im Zuge weiterer Reaktivitätsuntersuchungen das Nickelion das reaktive Metallzentrum ist (Schema 3.22). Möglich wäre weiter eine Wechselwirkung des Nickelzentrums mit dem Cyanidoliganden an Eisen, der unter Katalysebedingungen flexibel die Koordinationsstelle belegen bzw. eine Vakanz schaffen könnte.



Schema 3.21: Vergleich der Wasserstoffaktivierung nach *Ogo et al.* (links) mit der denkbaren Wasserstoffaktivierung durch Komplexverbindung **3.15**.



Schema 3.22: denkbare Anwendung der Synthesestrategie von *Tatsumi et al.* auf das Ligandensystem **3.7**.

3.5 Literatur

- [1] W. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schröder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10280.
- [2] Y. Ohki, K. Tatsumi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 973.
- [3] D. Schilter, M. J. Nilges, M. Chakrabarti, P. A. Lindahl, T. B. Rauchfuss, M. Stein, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2338.
- [4] A. L. De Lacey, V. M. Fernández, M. Rousset, R. Cammack, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304.
- [5] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [6] A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1432.
- [7] E. A. Ünal, *Dissertation*, TU-Berlin, **2012**.
- [8] A. Grohmann, F. Knoch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7932.
- [9] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 5147.
- [10] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**; b) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [11] C. J. Burns, L. D. Field, J. Morgan, D. D. Ridley, V. Vignerich, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6489.
- [12] I. Wenzl, N. Neuwirth, A. G. Hedenetz, C. Fiedler, H. Streicher, F. M. Unger, W. Schmid, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 531.
- [13] V. N. Stepanova, A. A. Konstantinchenko, A. F. Pozharskii, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1985**, *21*, 1230.
- [14] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [15] D. Sellmann, J. Utz, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5314.
- [16] D. Sellmann, K. Hein, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3136.
- [17] D. Sellmann, K. Engl, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 423.
- [18] M. Li, D. Bonnet, E. Bill, F. Neese, T. Weyhermüller, N. Blum, D. Sellmann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3444.
- [19] D. Sellmann, N. Blum, F. W. Heinemann, B. A. Hess, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1874.
- [20] D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3982.

- [21] F. Xu, C. Tard, X. Wenig, S. K. Ibrahim, D. L. Hughes, W. Zhong, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **2008**, 606.
- [22] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. C. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3178.
- [23] D. J. Lawrence, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2001**, 1482.
- [24] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3268.
- [25] T. M. Olsen, M. Bruschi, L. De Gioia, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12021.
- [26] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518.
- [27] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13.
- [28] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [29] J. Pitarch López, F. W. Heinemann, R. Prakash, B. A. Hess, O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.-M. Latour, A. Grohmann, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5709.
- [30] A. L. Spek, *Platon. A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Netherlands, **2002**.
- [31] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [32] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
- [33] S. Nag, K. Banerjee, D. Datta, *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 832.
- [34] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 5806.
- [35] J. Jiang, M. Maruani, J. Solaimanzadeh, W. Lo, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6359.
- [36] R. K. Afshar, A. K. Patra, E. Bill, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3774.
- [37] M. A. Gonzalez, N. L. Fry, R. Burt, R. Darda, A. Hobbs, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3127.
- [38] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. Pitarch López, M. Haryono, F. W. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4285.
- [39] J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1430.
- [40] M.-E. Pandelia, H. Ogata, W. Lubitz, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1127.

- [41] H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, *Dalton Trans.* **2009**, 7577.
- [42] A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernández, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12996.
- [43] A. Volbeda, L. Martin, C. Cavazza, M. Matho, B. W. Faber, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, E. Garcin, M. Rousset, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Chem.* **2005**, *10*, 239.
- [44] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580.
- [45] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [46] P. Dalrymple-Alford, M. Goto, K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1390.
- [47] J.-S. Yang, Z.-X. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *403*, 1.
- [48] G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231.
- [49] B. Ventura, F. Barigelletti, F. Durola, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2008**, 491.
- [50] R. Benedix, H. Hennig, *J. Prakt. Chem.* **1984**, *326*, 962.
- [51] R. Benedix, H. Hennig, C. Nieke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 51.
- [52] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
- [53] G. Hörner, *persönliche Mitteilungen*; TU Berlin, **2013**.
- [54] S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, T. Ohhara, *Science* **2013**, *339*, 682.
- [55] Y. Ohki, K. Tatsumi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 973.

4 Anhang

4.1 Kristallographische Daten

4.1.1 Gütefaktoren und Wichtungsschema

Der *konventionelle R-Wert* gegen F_o -Daten wurde wie folgt berechnet:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_C|}{\sum |F_o|} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Der *gewichtete R-Wert* gegen F_o^2 -Daten ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_C^2)^2}{\sum wF_o^4}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (up)^2 + vp} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2F_C^2] \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die verfeinerten Parameter u und v sind bei den jeweiligen kristallographischen Daten tabelliert.

Goodness of Fit ohne und mit Berücksichtigung der Einschränkungen wurde nach folgenden Gleichungen ermittelt:

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_C^2)^2}{N_{beob} - N_{param}}} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_C^2)^2 + \sum_r w_r (P_C - P_{Ziel})^2}{N_{beob} + N_{einsch} - N_{param}}} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

4.1.2 [Fe₃(2.4_{-2H})₃] (2.11)

Summenformel	C ₈₇ H ₈₄ Fe ₃ P ₆ S ₆	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1675.27	
Kristallgröße / mm ³	0.24 × 0.19 × 0.14	
Farbe und Beschreibung	schwarzer Block	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 15.8681(6) Å	$\alpha = 95.468(3)^\circ$
	b = 15.9455(2) Å	$\beta = 94.2592(7)^\circ$
	c = 17.5912(4) Å	$\gamma = 116.8617(1)^\circ$
	V = 3918.03(18) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.420	
μ / mm^{-1}	0.877	
T / K	150(2)	
F(000)	1740	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	2.96, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$	
gemessene Reflexe	26105	
unabhängige Reflexe	13714	
beobachtete Reflexe	11107	
R_σ	0.0436	
R_{int}	0.0219	
Daten, Einschränkungen, Parameter	13714, 0, 919	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0483, 0.0329	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0730, 0.0697	
u, v	0.0383, 0.0000	
S, S'	1.028, 1.028	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.324, 0.775	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.3 [Fe₂(CO)₅(2.4-_{2H})] (2.12)

Summenformel	C ₃₄ H ₂₈ Fe ₂ O ₅ P ₂ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	754.32	
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.19 × 0.02	
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 11.0164(6) Å	$\alpha = 116.325(5)^\circ$
	b = 12.7970(7) Å	$\beta = 98.567(4)^\circ$
	c = 14.1331(7) Å	$\gamma = 104.214(5)^\circ$
	V = 1653.14(15) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.515	
μ / mm^{-1}	1.141	
<i>T</i> / K	150(2)	
<i>F</i> (000)	772	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	2.97, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-13 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$	
gemessene Reflexe	13156	
unabhängige Reflexe	5763	
beobachtete Reflexe	3864	
R_σ	0.1208	
R_{int}	0.0679	
Daten, Einschränkungen, Parameter	5763, 0, 406	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1189, 0.0603	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1079, 0.0892	
<i>u, v</i>	0.0380, 0.0000	
<i>S, S'</i>	1.057, 1.057	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.420, 0.803	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.4 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(2.4\text{-}_2\text{H})] \cdot \text{PhMe}$ (2.13)

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2\text{S}_2$	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1014.35	
Kristallgröße / mm^3	$0.45 \times 0.11 \times 0.11$	
Farbe und Beschreibung	rotes Stäbchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellkonstanten	$a = 37.1490(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.4910(4) \text{ \AA}$	$\beta = 103.557(3)^\circ$
	$c = 18.6596(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 9091.2(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.482	
μ / mm^{-1}	1.160	
T / K	150(2)	
$F(000)$	4144	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.16, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-44 \leq h \leq 41, -16 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$	
gemessene Reflexe	23457	
unabhängige Reflexe	8000	
beobachtete Reflexe	5320	
R_σ	0.1012	
R_{int}	0.0654	
Daten, Einschränkungen, Parameter	8000, 0, 605	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1045, 0.0547	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0899, 0.0795	
u, v	0.0309, 0.0000	
S, S'	0.975, 0.984	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-0.384, 0.522	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SCHELXS-97)	
Anmerkung	<ul style="list-style-type: none"> · Fehlordnung des Toluolmoleküls · Modellierung mit SAME-, ISOR- und SIMU-Einschränkungen in zwei Positionen 	
	[0.562(6):0.438(6)]	

4.1.5 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(2.10\text{-}2\text{H})]$ (2.14)

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}_2$	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	600.19	
Kristallgröße / mm^3	$0.20 \times 0.09 \times 0.06$	
Farbe und Beschreibung	violettes Stäbchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zellkonstanten	$a = 7.40080(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.9849(2) \text{ \AA}$	$\beta = 103.093(2)^\circ$
	$c = 12.2846(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 1238.40(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.610	
μ / mm^{-1}	1.442	
T / K	150(2)	
$F(000)$	612	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.29, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 16, -14 \leq l \leq 14$	
gemessene Reflexe	9063	
unabhängige Reflexe	4250	
beobachtete Reflexe	4066	
R_σ	0.0264	
R_{int}	0.0183	
Daten, Einschränkungen, Parameter	4250, 1, 308	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0222, 0.0207	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0454, 0.0450	
u, v	0.0274, 0.0000	
S, S'	0.985, 0.986	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-0.203, 0.234	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.6 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})(2.10_{-2\text{H}})](\text{Et}_4\text{N})$ (2.15)

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{PS}_2$	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	728.45	
Kristallgröße / mm^3	$0.24 \times 0.22 \times 0.06$	
Farbe und Beschreibung	violette Plättchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zellkonstanten	$a = 8.0007(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.8235(4) \text{ \AA}$	$\beta = 97.050(3)^\circ$
	$c = 15.3920(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 1689.45(10) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.432	
μ / mm^{-1}	1.070	
T / K	150(2)	
$F(000)$	760	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.37, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-8 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 12$	
gemessene Reflexe	7000	
unabhängige Reflexe	5261	
beobachtete Reflexe	4134	
R_σ	0.0997	
R_{int}	0.0365	
Daten, Einschränkungen, Parameter	5261, 1, 393	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0572, 0.0411	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0600, 0.0574	
u, v	0.0137, 0.0000	
S, S'	0.861, 0.861	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-0.319, 0.442	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.7 [Fe₂(CO)₅(2.10Et_{-2H})](BF₄) · Et₂O (2.17)

Summenformel	C ₅₄ H ₆₂ B ₂ F ₈ Fe ₄ O ₁₃ P ₂ S ₄	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1506.24	
Kristallgröße / mm ³	0.22 × 0.16 × 0.06	
Farbe und Beschreibung	rotes Stäbchen	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 9.9171(3) Å	$\alpha = 98.641(3)^\circ$
	b = 11.9934(5) Å	$\beta = 91.872(3)^\circ$
	c = 14.3333(5) Å	$\gamma = 98.171(3)^\circ$
	V = 1665.79(10) Å ³	Z = 1
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.501	
μ / mm^{-1}	9.158	
T / K	150(2)	
F(000)	770	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.12, 67.50	
Bereich der Millerschen Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 17$	
gemessene Reflexe	11359	
unabhängige Reflexe	6001	
beobachtete Reflexe	5407	
R_σ	0.0317	
R_{int}	0.0313	
Daten, Einschränkungen, Parameter	6001, 70, 444	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0408, 0.0834	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1025, 0.0574	
u, v	0.0485, 1.5231	
S, S'	0.861, 0.861	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.425, 0.515	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Anmerkung	<ul style="list-style-type: none"> · Fehlordnung des Ethermoleküls · Modellierung mit SAME-, ISOR- und SIMU-Einschränkungen in zwei Positionen [0.50(1):0.50(1)] 	

4.1.8 2-(4-Methyl-1,2-dithiolan-4-yl)-6-(2-methyl-1,3-dithiocyanato-propan-2-yl)-pyridin (py(SS)(SCN)₂, 3.3)

Summenformel	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ S ₄	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	367.56	
Kristallgröße / mm ³	0.67 × 0.30 × 0.05	
Farbe und Beschreibung	farbloses Plättchen	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 6.5786(3) Å	a = 93.213(3)°
	b = 7.4549(4) Å	β = 93.871(3)°
	c = 17.7225(4) Å	γ = 101.181(4)°
	V = 848.59(6) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.438	
μ / mm^{-1}	0.559	
T / K	150(2)	
F(000)	384	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.10, 24.99	
Bereich der Millerschen Indizes	$-7 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 21$	
gemessene Reflexe	7454	
unabhängige Reflexe	2977	
beobachtete Reflexe	2412	
R_σ	0.0328	
R_{int}	0.0299	
Daten, Einschränkungen, Parameter	2977, 0, 201	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0566, 0.0395	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0985, 0.0927	
u, v	0.0552, 0.3487	
S, S'	1.031, 1.031	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.397, 0.613	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.9 [Fe₄(CO)₁₂(PyS₄)] (3.9)

Summenformel	C ₂₅ H ₁₇ Fe ₄ NO ₁₂ S ₄	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	875.04	
Kristallgröße / mm ³	0.43 × 0.34 × 0.32	
Farbe und Beschreibung	roter Block	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	$a = 17.3000(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.5736(2) \text{ \AA}$	$\beta = 113.224(2)^\circ$
	$c = 17.6611(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 3249.63(10) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.789	
μ / mm^{-1}	2.067	
T / K	150(2)	
$F(000)$	1752	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.07, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -12 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 21$	
gemessene Reflexe	15226	
unabhängige Reflexe	5702	
beobachtete Reflexe	4988	
R_σ	0.0222	
R_{int}	0.0183	
Daten, Einschränkungen, Parameter	5702, 0, 417	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0318, 0.0248	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0567, 0.0550	
u, v	0.0316, 0.6701	
S, S'	1.051, 1.051	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / e \AA^{-3}	-0.376, 0.350	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.10 [Fe₂(py₃S₂)(CO)₆] (3.10)

Summenformel	C ₂₇ H ₂₁ Fe ₂ N ₃ O ₆ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	659.29	
Kristallgröße / mm ³	0.61 × 0.56 × 0.12	
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zellkonstanten	$a = 10.3552(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.8695(5) \text{ \AA}$	$\beta = 91.484(5)^\circ$
	$c = 27.2503(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 2784.1(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.573	
μ / mm^{-1}	1.239	
T / K	150(2)	
$F(000)$	1344	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.54, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -12 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 21$	
gemessene Reflexe	10935	
unabhängige Reflexe	4555	
beobachtete Reflexe	3509	
R_σ	0.557	
R_{int}	0.0370	
Daten, Einschränkungen, Parameter	4555, 0, 363	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0529, 0.0349	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0733, 0.0697	
u, v	0.0316, 0.6701	
S, S'	0.941, 0.941	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.321, 0.340	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Bemerkungen	· geringe Vollständigkeit der Messdaten	

4.1.11 [Ni(dppe)(py₃S₂)] · (CH₃)₂CO (3.11)

Summenformel	C ₅₀ H ₅₁ N ₃ NiOP ₂ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	894.71	
Kristallgröße / mm ³	0.40 × 0.16 × 0.10	
Farbe und Beschreibung	violett Stäbchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 34.898(9) Å	α = 90°
	b = 18.074(4) Å	β = 106.33(3)°
	c = 14.561(3) Å	γ = 90°
	V = 8814(4) Å ³	Z = 8
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.348	
μ / mm^{-1}	0.649	
T / K	150(2)	
F(000)	3760	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.32, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	−41 ≤ h ≤ 40, −12 ≤ k ≤ 21, −10 ≤ l ≤ 17	
gemessene Reflexe	17649	
unabhängige Reflexe	7761	
beobachtete Reflexe	4306	
R_σ	0.1730	
R_{int}	0.1161	
Daten, Einschränkungen, Parameter	7761, 72, 564	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1594, 0.0836	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.2010, 0.1499	
u, v	0.0327, 50.4525	
S, S'	0.941, 0.941	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ^{−3}	−1.001, 1.008	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Anmerkung	· Fehlordnung von C13, C14 und C15 · Modellierung mit SAME-, ISOR- und SIMU- Einschränkungen in zwei Positionen [0.626(13):0.374(13)]	

4.1.12 [Ni₂(dppe)(py₃S₂)(μ-Cl)](BPh₄) · 2 MeCN (3.12)

Summenformel	C ₇₅ H ₇₁ BClN ₅ Ni ₂ P ₂ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1332.11	
Kristallgröße / mm ³	0.26 × 0.22 × 0.13	
Farbe und Beschreibung	violetter Block	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 13.3414(8) Å	$\alpha = 77.878(6)^\circ$
	b = 15.0225(9) Å	$\beta = 83.368(5)^\circ$
	c = 17.1885(12) Å	$\gamma = 76.496(5)^\circ$
	V = 3267.0(4) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.54	
μ / mm^{-1}	0.778	
T / K	150(2)	
F(000)	1392	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.29, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$	
gemessene Reflexe	27711	
unabhängige Reflexe	11476	
beobachtete Reflexe	9726	
R_σ	0.0648	
R_{int}	0.0514	
Daten, Einschränkungen, Parameter	11476, 0, 795	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0528, 0.0394	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0876, 0.0821	
u, v	0.0345, 0.0000	
S, S'	0.941, 0.941	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-1.066, 1.066	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.13 [FeNi(CO)(dppe)(py₃S₂)](BPh₄)₂ · Et₂O (3.13c)

Summenformel	C ₉₆ H ₈₅ B ₂ FeN ₃ NiOP ₂ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1558.91	
Kristallgröße / mm ³	0.29 × 0.25 × 0.12	
Farbe und Beschreibung	schwarzes Plättchen	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 13.1554(13) Å	$\alpha = 83.255(9)^\circ$
	b = 17.6404(18) Å	$\beta = 72.368(9)^\circ$
	c = 20.348(2) Å	$\gamma = 86.572(8)^\circ$
	V = 4467.7(8) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.159	
μ / mm^{-1}	0.502	
T / K	150(2)	
F(000)	1632	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.31, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -24 \leq l \leq 20$	
gemessene Reflexe	39250	
unabhängige Reflexe	15698	
beobachtete Reflexe	11320	
R_σ	0.1015	
R_{int}	0.0805	
Daten, Einschränkungen, Parameter	15698, 192, 1049	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0887, 0.0612	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1632, 0.1490	
u, v	0.0837, 0.0000	
S, S'	0.995, 1.000	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.562, 0.524	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Bemerkungen	<ul style="list-style-type: none"> · starke Fehlordnung eines Ethermoleküls pro Elementarzelle · Behandlung als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung mit SQUEEZE/PLATON 	

4.1.14 [FeNi(Br_{0.09}{CN}_{0.91})(dppe)(py₃S₂)]⁺(PF₆⁻) · Et₂O (3.14)

Summenformel	C _{51.91} H ₅₅ Br _{0.09} F ₆ FeN _{3.91} NiOP ₃ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1142.45	
Kristallgröße / mm ³	0.18 × 0.15 × 0.06	
Farbe und Beschreibung	braunes Prisma	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 12.874(2) Å	$\alpha = 118.634(1)^\circ$
	b = 14.576(2) Å	$\beta = 96.481(2)^\circ$
	c = 14.961(2) Å	$\gamma = 90.659(2)^\circ$
	V = 2441.4(3) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.554	
μ / mm^{-1}	1.004	
T / K	100	
F(000)	1181	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	2.34, 29.55	
Bereich der Millerschen Indizes	$-16 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 12$	
gemessene Reflexe	45509	
unabhängige Reflexe	11614	
beobachtete Reflexe	10048	
R_σ	0.0286	
R_{int}	0.0263	
Daten, Einschränkungen, Parameter	11614, 211, 744	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0466, 0.0391	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1049, 0.1003	
u, v	0.0475, 3.3127	
S, S'	1.064, 1.079	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.915, 0.954	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SCHELXTL NT 6.12)	
Bemerkungen	<ul style="list-style-type: none"> · Fehlordnung eines Hexafluorophosphatanions · Modellierung mit SIMU-, ISOR- und SAME-Einschränkungen in zwei Positionen [65(3):35(3) für F33 – F36 und F33A – F36A] 	

Bemerkungen

- Fehlordnung des Diethylethermoleküls
- Modellierung mit SIMU-, ISOR- und SAME-Einschränkungen in zwei Positionen [73.3(6):27.7(6) für C101 – C105 und C111 – C115]

4.1.15 [FeNi(dppe)(MeCN)(py₃S₂)]⁺(PF₆⁻)₂ · 2 MeCN (3.15)

Summenformel	C ₅₃ H ₅₄ F ₁₂ FeN ₆ NiOP ₄ S ₂	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1321.58	
Kristallgröße / mm ³	0.14 × 0.11 × 0.09	
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 21.538(3) Å	α = 90°
	b = 16.774(2) Å	β = 94.120(3)°
	c = 30.925(4) Å	γ = 90°
	V = 11144(2) Å ³	Z = 8
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.556	
μ / mm^{-1}	0.872	
T / K	100	
F(000)	5344	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	2.56, 26.77	
Bereich der Millerschen Indizes	-10 ≤ h ≤ 27, -21 ≤ k ≤ 19, -39 ≤ l ≤ 36	
gemessene Reflexe	42064	
unabhängige Reflexe	12042	
beobachtete Reflexe	8980	
R_σ	0.0509	
R_{int}	0.0439	
Daten, Einschränkungen, Parameter	12042, 219, 848	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0763, 0.0506	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1212, 0.1136	
u, v	0.0435, 4.9395	
S, S'	1.315, 1.345	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.381, 0.853	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SCHELXTL NT 6.12)	
Bemerkungen	<ul style="list-style-type: none"> · Fehlordnung eines Hexafluorophosphatanions · Modellierung mit SIMU-, ISOR- und SAME-Einschränkungen in zwei Positionen [52(2):48(2) für 	

Bemerkungen

F33 – F36 und F33A – F36A und 62.0(7): 38.0(7) für
F43 –F46 und F43A – F46A]

- Fehlordnung eines Acetonitrilmoleküls
- Modellierung mit SIMU-, ISOR- und SAME-
Einschränkungen in drei Positionen [50:50 für N200 –
C202 (Fehlordnung über eine zweizählige Achse),
25.4(5):24.6(5) für N210 – C212 und N220 – C222]

4.1.16 [FeNi(dppe)(N₃)(py₃S₂)](OTf) · MeCN (3.16)

Summenformel	C ₅₀ H ₄₈ F ₃ FeN ₇ NiO ₃ P ₂ S ₃	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1124.63	
Kristallgröße / mm ³	0.31 × 0.28 × 0.19	
Farbe und Beschreibung	schwarzer Block	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 12.9366(8) Å	$\alpha = 66.245(6)^\circ$
	b = 13.7461(8) Å	$\beta = 81.812(5)^\circ$
	c = 15.1490(9) Å	$\gamma = 81.883(5)^\circ$
	V = 2430.1(3) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.537	
μ / mm^{-1}	0.944	
T / K	150(2)	
F(000)	1160	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.36, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 18$	
gemessene Reflexe	19770	
unabhängige Reflexe	8525	
beobachtete Reflexe	6822	
R_σ	0.0687	
R_{int}	0.0458	
Daten, Einschränkungen, Parameter	8525, 24, 641	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0635, 0.0456	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0959, 0.0893	
u, v	0.0328, 0.5797	
S, S'	1.064, 1.065	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.451, 0.414	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Bemerkungen	<ul style="list-style-type: none"> · Fehlordnung des Acetonitrilmoleküls · Modellierung mit SIMU-, ISOR- und SAME-Einschränkungen in drei Positionen [36(1):32(1):32(1)] 	

4.1.17 [Fe(MeCN)(py₃S₂Et)](OTf)₂ · MeCN (3.18)

Summenformel	C ₅₅ H ₆₀ F ₁₂ Fe ₂ N ₈ O ₁₃ S ₈	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1637.29	
Kristallgröße / mm ³	0.34 × 0.22 × 0.19	
Farbe und Beschreibung	violetter Block	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 10.4088(10) Å	$\alpha = 79.767(7)^\circ$
	b = 11.1193(12) Å	$\beta = 83.693(7)^\circ$
	c = 15.2381(10) Å	$\gamma = 67.458(10)^\circ$
	V = 1601.3(3) Å ³	Z = 1
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.698	
μ / mm^{-1}	0.818	
T / K	150(2)	
F(000)	838	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.37, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$	
gemessene Reflexe	11352	
unabhängige Reflexe	5633	
beobachtete Reflexe	4804	
R_σ	0.0571	
R_{int}	0.0411	
Daten, Einschränkungen, Parameter	8525, 24, 641	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0635, 0.0456	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0959, 0.0893	
u, v	0.0414, 3.3727	
S, S'	1.096, 1.183	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-1.059, 1.075	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.1.18 [Fe(CO)(py₃S₂Et)](OTf)₂ · MeCN (3.19)

Summenformel	C ₂₆ H ₂₅ F ₆ FeN ₃ NiO ₇ S ₄	
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	789.58	
Kristallgröße / mm ³	0.73 × 0.44 × 0.12	
Farbe und Beschreibung	rotes Plättchen	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 10.6630(8) Å	$\alpha = 74.069(6)^\circ$
	b = 11.4621(8) Å	$\beta = 73.587(7)^\circ$
	c = 13.6821(10) Å	$\gamma = 75.813(6)^\circ$
	V = 1516.83(19) Å ³	Z = 2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g} \cdot \text{cm}^3$	1.729	
μ / mm^{-1}	0.861	
T / K	150(2)	
F(000)	804	
$\theta_{\text{min}} / ^\circ, \theta_{\text{max}} / ^\circ$	3.32, 25.00	
Bereich der Millerschen Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$	
gemessene Reflexe	11296	
unabhängige Reflexe	5340	
beobachtete Reflexe	4299	
R_σ	0.0627	
R_{int}	0.0375	
Daten, Einschränkungen, Parameter	5340, 66, 480	
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0768, 0.0572	
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1348, 0.1262	
u, v	0.0632, 1.1083	
S, S'	1.079, 1.094	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max) / eÅ ⁻³	-0.472, 0.623	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.2 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
AB	AB-Spinsystem
abs.	absolut
Ac	Acetyl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br.	breit (NMR)
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
Bu	Butyl
d	Dublett (NMR)
DELU	Einschränkungen für starre Bindungen
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppe	Bis-(diphenylphosphino)-ethan
EA	Elementaranalyse
edt	1,2-Ethandithiolat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	paramagnetische Elektronenresonanz (<i>electron-spin resonance</i>)
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
eq	Äquivalent(e)
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
fin	final
FLP	Frustriertes Lewis-Paar

gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
IR	Infrarot
ISOR	Einschränkung für isotrope Auslenkungsparameter
Kap.	Kapitel
L	Ligand
LM	Lösemittel
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MLCT	Metall-auf-Ligand-Ladungstransfer (<i>metal-to-ligand charge-transfer</i>)
Ms	Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
n.v.	nicht verfügbar
n.z.	nicht zutreffend
pdt	1,3-Propandithiolat
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
PyN ₄	2-(6-(1,3-Diamino-2-methylpropan-2-yl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-diamin
Py ₃ N ₂	2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-diamin
Py(SH) ₄	2,6-Bis(2-methyl-1,3-dithiolatopropan-2-yl)pyridin
Py ₃ (SH) ₂	2-Methyl-2-(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)propan-1,3-dithiol
q	Quartett (NMR)
RT	Raumtemperatur
R _u	unkompensierter Widerstand

s	Singulett (NMR), stark (IR)
SADI	Einschränkung für gleiche Binungslängen
SAME	Ähnlichkeitseinschränkungen
t	Triplett (NMR)
tdt	Toluol-1,3-dithiolat
Tf	(Trifluormethan)sulfonyl bzw. (Trifluormethan)sulfonat
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Ultraviolettes/sichtbares Licht (<i>ultraviolet/visible light</i>)
vs	sehr stark (IR)
w	schwach (IR)

4.3 Publikationsliste

Begutachtete Publikationen in Fachzeitschriften:

H. Kämpf, D. Daunke, F. W. Heinemann, A. Grohmann

„Square-Pyramidal Iron Coordination Modules as Potential Spin Switches for the Chemisorption on Gold“

Phys. A. Mat. Sci Process **2008**, *93*, 303.

Posterbeiträge:

Daniel Daunke, Andreas Grohmann

„Towards frustrated acid-base pairs in the modelling of the active site of iron-only hydrogenases“

1st UniCat SAB Meeting 2009, Berlin.

Simon-Andreas Gentschow, Daniel Daunke, John P. Boyd, Andreas Grohmann

„Iron Complexes of „Superpodal“ Amines, Phosphanes and Thiols“

GDCh-Tagung 2009, Frankfurt/Main

Daniel Daunke, Andreas Grohmann

„A new Fe₂S₂P cluster as a model system for Fe-only hydrogenases“

9th International Hydrogenase Conference 2010, Uppsala (Schweden)