Biomimetische Oxidationskatalysatoren

Sauerstoffaktivierung durch Metallkomplexe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität
Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Oliver Fazio
aus Erkrath

2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Kläui
Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2001

“I will not follow where the path may lead,
But I will go where there is no path,
And I will leave a trail.“

- Muriel Strode

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1997 bis Oktober 2001 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf unter der Leitung von

Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Ihm möchte ich dafür danken, daß er mir die Freiheiten beim Erstellen meines Themas gegeben hat und immer daran geglaubt hat, daß es sich umsetzen läßt. Die wertvollen Anregungen, die bei den Diskussionen in freundlicher Atmosphäre entstanden sind, werden mir in Erinnerung bleiben.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Braun für die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Ich danke den Herren Prof. Dr. W. Frank und J. Graf vom Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.
Den Herren Dr. M. Pfeifer und Dr. P. Albers von der Firma dmc² in Hanau bin ich für die XPS-Messungen zu großem Dank verpflichtet.
Manuel Gnida und Dr. Wolfram Meyer-Klaucke am EMBL in Hamburg danke ich für ihr Engagement bei der Durchführung der EXAFS-Messungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts sowie allen ehemaligen und aktuellen Kollegen möchte ich für die gute Zusammenarbeit, freundliche Arbeitsatmosphäre und freundschaftlichen Aktivitäten über die Chemie hinaus ganz herzlich danken.

meinen Eltern
und Marlene

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals vier Stickstoffdonorzentren mit einer Thiopheneinheit zu einem potentiell fünfzähnigen Liganden verknüpft. Durch Variation der Verknüpfungsatome konnte eine Reihe von neuartigen Liganden synthetisiert und ihre Reaktivität untersucht werden.
Durch Reaktion von Bis(2-pyridyl)keton mit zweifach lithiiertem Thiophen entsteht der Ligand 2,5-Bis[hydroxymethylbis-(2-pyridyl)]thiophen (bhmpt) (**1**). Dieser bildet mit den meisten Übergangsmetallen stabile Komplexe. Der Kupfer(II)-Komplex von bhmpt (**3b**) konnte röntgenkristallographisch untersucht werden. In diesem werden zwei Metallatome von zwei Liganden verbrückend koordiniert. Der Thiophenschwefel ist nicht an der Koordination beteiligt. Bei dem entsprechenden Eisenkomplex von bhmpt (**4b**) konnte durch EXAFS-Messungen eine fünfzähnige Koordination des Liganden nachgewiesen werden. Diese Verbindung soll als Modell des Enzyms Cytochrom P450 dienen.
Die Verwendung von **4b** in der Oxidationskatalyse von Styrol und Cycloocten mit Wasserstoffperoxid liefert die entsprechenden Epoxide. Selbst offenkettige Olefine wie 1-Octen werden mit **4b** epoxidiert.
Der Nickelkomplex von bhmpt (**5**) stellt den derzeit einzig bekannten Nickel(II)-Komplex als Hydroformylierungskatalysator dar. In einem biphasischen System Wasser/Hexen wird unter CO und H_2 Hexen zu Heptanal umgesetzt.

Variation der Brückenatome zwischen Thiophen und Pyridin liefert Liganden mit anderen sterischen und elektronischen Eigenschaften. Durch Reaktion von Bis(2-pyridyl)amin mit 2,5-Thiophendicarbonsäuredichlorid erhält man den Liganden 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda) (**11**). Der Ligand konnte röntgenkristallographisch untersucht werden. Der Eisenkomplex von tbda (**13b**) zeigt katalytische Aktivität bei der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Wasserstoffperoxid.
Die Einführung von Phosphor als Brückenatom liefert den Liganden 2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphan]thiophen (bppt) (**16**). Auch von diesem wurde der entsprechende Eisenkomplex (**21**) untersucht.
Neben den Brückenatomen lassen sich auch die Donoreinheiten variieren. So kann statt Pyridin auch Imidazol eingesetzt werden. Es ergeben sich Liganden des Typs 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(2-imidazoly)l]thiophen $(Im\text{-}R)_4(COH)_2(C_4H_2S)$ mit R = CH_2OEt (**23a**) und R = Me (**23b**).

Liste der wichtigsten Abkürzungen

bapp	2,6-Pyridindicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid
bhmpt	2,5-Bis[hydroxymethylbis-(2-pyridyl)]thiophen
bhmeit	2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-ethoxymethyl-2-imidazoly)l]thiophen
bhmmit	2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-methyl-2-imidazoly)l]thiophen
bppt	2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphan]thiophen (bppt)
CA	Carboanhydrase
coe	Cycloocten
dmso	Dimethylsulfoxid
EI	*electron impact*
EXAFS	*extended x-ray absorption fine structure*
FAB	*fast atom bombardment*
Gln	Glutamin
Leu	Leucin
ls	*low spin*
NBA	Nitrobenzylalkohol
Phe	Phenylalanin
tbda	2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid
thf	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N‘,N‘-Tetramethylethylendiamin
TON	*turnover number*
VT-NMR	temperaturabhängige Kernresonanzspektroskopie
XPS	*x-ray photoelectron spectroscopy*

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

II. Fünfzähnige N_4S-Chelatliganden – der Weg zu katalytisch aktiven Biomimetika 4

1. Allgemeine Betrachtung 4

2. Darstellung und Charakterisierung des fünfzähnigen Liganden 2,5-Bis[hydroxybis-(2-pyridyl)]thiophen (bhmpt) 9

2.1 Eigenschaften von bhmpt 10

2.2 Darstellung der Metallkomplexe von bhmpt 13

2.2.1 Einleitung 13

2.2.2 Kupfer 14

2.2.2.1 Die Kristallstruktur von $[Cu(bhmpt)]_2(ClO_4)_4$ (**3b)** 15

2.2.2.2 Die Struktur von **3b** in Lösung 17

2.2.3 Komplexe des Eisens 18

2.2.3.1 Strukturbestimmung von $[Fe(bhmpt)](ClO_4)_2$ (**4b)** mittels röntgeniduzierter Photoelektronenspektroskopie 20

2.2.4 Nickel 26

2.2.5 Weitere Metallkomplexe mit bhmpt 28

3. Weitere fünfzähnige Ligandsysteme 31

3.1 Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda) 31

3.1.1 Eigenschaften von tbda (**11**) 32

3.1.2 Die Kristallstruktur von tbda (**11**) 33

3.1.3 Darstellung der Metallkomplexe von tbda 34

3.2 Darstellung von 2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphin]thiophen (bppt) (**16**) 37

3.2.1 Eigenschaften von bppt 39

3.2.2 Darstellung eines Eisenkomplexes von bppt 40

3.3 Darstellung nicht-pyridinbasierender Liganden 41

3.3.1 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-pyrazolyl)]thiophen 41

3.3.2 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(2-imidazolyl)]thiophen 43

3.3.2.1 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-ethoxymethyl-2-pyrazolyl)]thiophen (bhmeit) (**23a**) 44

3.3.2.2 Eigenschaften von **23a** 45

3.3.2.3 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-methyl-2-pyrazolyl)]thiophen

(bhmmit) (**23b**) 45
3.3.2.4 Eigenschaften von **23b** 46
3.3.2.5 Darstellung der Metallkomplexe von **23a** und **23b** 46
4. Diskussion 47

III. Anspruch und Wirklichkeit – die katalytische Aktivität der dargestellten Komplexe 49
1. Sauerstoffaktivierung und –übertragung durch Eisenkomplexe 49
1.1 Einleitung 49
1.2 Untersuchung der Monoxygenaseaktivität der dargestellten Eisenkomplexe 52
1.2.1 Epoxidierung von Styrol 53
1.2.2 Epoxidierung von Cycloocten (coe) 55
1.2.3 Epoxidierung von 1-Octen 56
1.3 Diskussion der Katalyseergebnisse 57
1.4 Untersuchung der Peroxidaseaktivität der dargestellten Eisenkomplexe 58
1.5 Diskussion der Ergebnisse 60
2. Katalytische Untersuchungen an Nickel(II)-Komplexen 61
2.1 Einleitung 61
2.2 Untersuchungen der katalytischen Aktivität von $[Ni(bhmpt)]Cl_2$ (**5**) 61
3. Schlußbetrachtung und Ausblick 65

IV. Experimenteller Teil 67
1. Allgemeines 67
2. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(2-pyridyl)]thiophen (**1**) 69
3. Kupferkomplexe mit bhmpt (**3**) 70
3.1 Darstellung von [Cu(bhmpt)]Cl·3MeOH (**3a**) 70
3.2 Darstellung von $[Cu(bhmpt)]_2(ClO_4)_4$·thf (**3b**) 71
4. Eisenkomplexe mit bhmpt (**4**) 71
4.1 Darstellung von $[Fe(bhmpt)]Cl_2$·thf (**4a**) 71
4.2 Darstellung von $[Fe(bhmpt)](ClO_4)_2$·thf (**4b**) 72
4.3 Darstellung von $[Fe(bhmpt)](BF_4)_2$·thf (**4c**) 72
4.4 Darstellung von $[Fe(bhmpt)](CF_3SO_3)_2$·thf·0.5MeCN (**4d**) 73
4.5 Darstellung von $[Fe(bhmpt)](ClO_4)_2$·0.5thf (**4e**) 73
5. Weitere Metallkomplexe mit bhmpt 73
5.1 Darstellung von $[Ni(bhmpt)]Cl_2·3H_2O$ (**5**) 74

5.2 Darstellung von [Cr(bhmpt)]Cl_3·0.5thf·3H_2O (**6**) 75
5.3 Darstellung von [Fe(bhmpt)]$(O_2CCH_3)_3$·H_2O (**7**) 75
5.4 Darstellung von [Co(Br)(bhmpt)]$(CoBr_4)_{1/2}$ (**8**) 76
5.5 Darstellung von [Zn(bhmpt)]$(ZnCl_4)$·3H_2O (**9**) 77
5.6 Darstellung von [Cd(bhmpt)]$(NO_3)_2$·6H_2O (**10**) 78
6. Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda) 79
6.1 Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäuredichlorid (**2**) 79
6.2 Darstellung von tbda (**11**) 79
7. Komplexe mit tbda 80
7.1 Darstellung von [Mn(tbda)]$(OAc)_3$·2H_2O (**13a**) 80
7.2 Darstellung von [Fe(tbda)]$(ClO_4)_2$·2thf (**13b**) 81
7.3 Darstellung von [Co(tbda)]$(CoBr_4)$·0.5NEt_3 (**13c**) 81
7.4 Darstellung von [Ni_2Cl_4(tbda)]·thf·H_2O (**13d**) 82
7.5 Darstellung von [Zn(tbda)]$(ZnCl_4)$·2H_2O (**13e**) 82
8. Darstellung von 2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphan]thiophen (bppt) 84
8.1 Darstellung von 2,5-Bis[bis(diethylamino)phosphan]thiophen 84
8.2 Darstellung von 2,5-Bis(dichlorphosphan)thiophen 85
8.3 Darstellung von bppt 85
9. Metallkomplexe mit bppt 86
9.1 Darstellung von [Fe(bppt)]$(ClO_4)_2$·8H_2O (**21**) 86
10. Versuch der Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethylbis(pyrazol-1-yl)]thiophen 87
10.1 Darstellung von Bis(pyrazol-1-yl)keton) 87
10.2 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethylbis(pyrazol-1-yl)]thiophen 87
11. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-ethoxymethyl-2-imidazolyl)]thiophen (**19a**) 88
11.1 Darstellung von Bis-N-(ethoxymethyl)-2-imidazolylketon 88
11.2 Darstellung von bhmeit (**19a**) 89
12. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-methyl-2-imidazolyl)]thiophen (bhmmit) 90

V. Anhang 91
1. Kristallstrukturdaten von [Cu_2(bhmpt)$_2$]$(ClO_4)_4$·3thf·1.5H_2O 91
2. Kristallstrukturdaten von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid 103

I. Einleitung

Eisenkomplexe sind in der Natur weit verbreitet und spielen als natürliche Redoxkatalysatoren eine zentrale Rolle für den lebenden Organismus. Dabei sind insbesondere die sogenannten Hämproteine von besonderer Bedeutung. Neben dem Hämoglobin ist eine Vielzahl weiterer strukturverwandter Enzyme wie die Cytochrome der Atmungskette bekannt.[1]

Seit ihrer Entdeckung in den 60er Jahren wurden die Hämproteine der Cytochrom P450-Klasse in allen Organismen nachgewiesen.[2] Man versteht darunter eine Gruppe von Hämproteinen, deren aktive Stelle durch einen Eisen-Porphyrin-Komplex gebildet wird. Die Bezeichnung P450 (P für Pigment) stammt von der unüblichen SORET-Bande im UV/VIS-Spektrum der Verbindung bei 450 nm des Fe(II)-CO-Derivates, während alle anderen bekannten Fe(II)-Porphyrin-CO-Komplexe eine Bande bei ≈ 420 nm aufweisen.[3]

Allen bislang nachgewiesenen P450-Vertretern ist gemein, daß sie die Oxidation organischer Substrate durch Disauerstoff katalysieren, was eine wichtige Rolle bei der Biosynthese und –degradation von endogenen Substanzen wie Fettsäuren und Steroiden spielt. Desweiteren sind sie essentiell beim Stoffwechsel, bei der Entgiftung von Schadstoffen und in manchen Fällen auch in der Erzeugung hoch aktiver Carcinogene.[2]

Die einzelnen Isoenzyme des P450 weisen eine stark unterschiedlich ausgeprägte Substrat-, Chemo-, Regio- und Stereoselektivität auf. Man hat jedoch festgestellt, daß diese nur minimal in Molekulargewicht, Aminosäurekomposition und endständigen Aminosäuren voneinander differieren. Die spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Vertreter sind nahezu identisch. Demzufolge wird in dieser Arbeit von der Hypothese ausgegangen, daß das reine Katalysevermögen dieser Enzyme von der unmittelbaren Koordinationssphäre des Zentralatoms abhängt.

Alle Hämproteine bestehen aus einer Häm-Einheit, die an eine einzige Polypeptidkette gebunden ist. Die Aminosäuresequenz des Proteins erzeugt eine gefaltete Struktur um den Eisen-Porphyrin-Komplex und bildet so eine Art hydrophober Tasche, die von der Lösung abgeschirmt ist.

Ein gut untersuchtes Isoenzym ist das Cytochrom $P450_{cam}$ (cam: hydroxyliert Campher) vom Bakterium *Pseudomonas Putida*, welches aufgrund seiner “Nichtmembrangebundenheit“ gut

isoliert werden konnte. Eine Gesamtansicht des mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Proteingerüsts, sowie die Beschaffenheit des aktiven Zentrums zeigt folgende Abbildung:

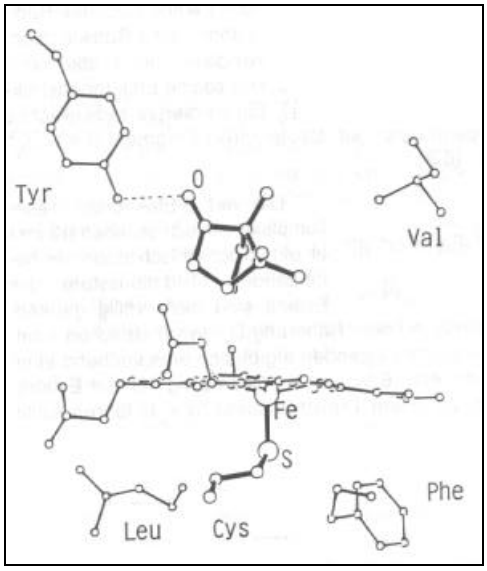


Abb. 1: *Seitenansicht des aktiven Zentrums in einem Cytochrom P450-Enzym von Ps. Putida mit gebundenem Campher-Molekül*[4]

Der aufgrund von UV-Spektren bereits in den 70er Jahren postulierte Mercaptid-Ligand,[5] liegt auf der proximalen Seite des Porphyrins und wird durch den Cysteinrest Nr. 357 vertreten, welcher durch Phe-350, Leu-358 und Gln-360 nach außen hin abgeschirmt ist. Auf der distalen (am weitesten von der Mitte des Gerüsts entfernten) Seite befindet sich die Substratbindungsstelle, an der auch O_2 gebunden und aktiviert wird.[6]
Um die außergewöhnlichen Eigenschaften des Cytochrom P450 zu verstehen und simulieren zu können, wurden bis heute zahlreiche Modellverbindungen entwickelt. Dabei wurden vor allem einfache Eisen(II)-Porphyrine, wie das Eisentetraphenylporphyrin (FeTPP) verwendet.[7]

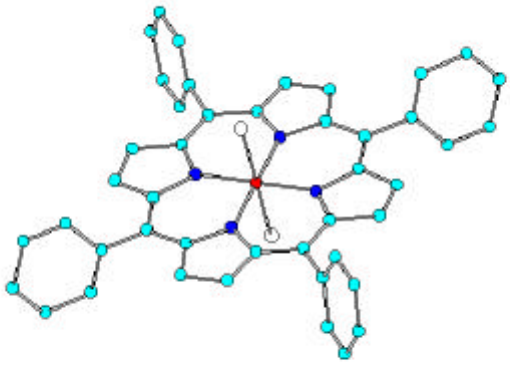


Abb. 2: Struktur des Enzymmodells $FeTPPCl_2$

Einige dieser Komplexe weisen Strukturen auf, die Zwischenstufen ähneln, von denen man annimmt, daß sie bei der Katalyse durch P450 vorkommen.[8]
Der Anspruch den realen Bindungsverhältnissen im Enzym, insbesondere der axialen Schwefelkoordination gerecht zu werden, führt jedoch schnell zu weitaus komplexeren Molekülen, deren synthetischer Aufwand um ein vielfaches höher liegt.[9] Dabei wird vor allem der Schwefelligand von den meisten Modellverbindungen vernachlässigt, obwohl mittlerweile als sicher gilt, daß dieser maßgeblich für das Oxidationsvermögen verantwortlich ist.

Modellsubstanzen, welche die Reaktivität nachempfinden, können somit zum einen ein tieferes mechanistisches Verständnis der Cytochrome liefern, zum anderen kann ihr Katalysepotential in technischen Synthesen unter sehr milden Bedingungen, sowie zur Funktionalisierung unreaktiver Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
Insofern ist das Bestreben derartige Verbindungen herzustellen nach wie vor ein großes Anliegen der Bioanorganik.
In dieser Arbeit soll eine Modellverbindung entwickelt werden, deren sterische Eigenschaften sowie Reaktivität in der Oxidationskatalyse denen von Cytochrom P450 ähnelt.

II. Fünfzähnige N_4S-Chelatliganden – der Weg zu katalytisch aktiven Biomimetika?

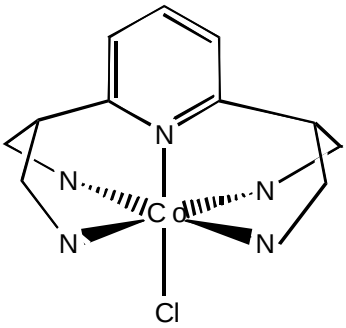
1. Allgemeine Betrachtung

Während der letzten zwanzig Jahre wurde eine Reihe von Verbindungen publiziert, die aufgrund ihrer Geometrie und Wirkungsweise in der Oxidationskatalyse als Enzymmodelle bezeichnet wurden. Die Besonderheit dieser Metallkomplexe im Vergleich zu den bisher bekannten Enzymmodellen lag darin, daß diese Verbindungen erstmals nicht auf Porphyrinsystemen beruhten und somit synthetisch einen leichteren Zugang und weitreichendere Variationsmöglichkeiten als die jeweiligen Pophyrinanaloga versprachen.[10-14]

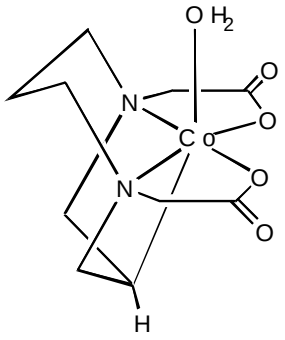
Wie bei den meisten hämbasierenden Modellen handelt es sich größtenteils um vierzähnige Liganden, die somit die Koordinatonsgeometrie ihrer natürlichen Vorbilder nur unzureichend beschreiben konnten.

Es sind nur wenige fünfzähnige Liganden bekannt, deren Geometrie die Bildung einer rigiden quadratisch-pyramidalen ‘Kappe‘ erlaubt und somit in oktaedrischen Komplexen eine Koordinationsstelle zur Anlagerung des Substrats freiläßt.

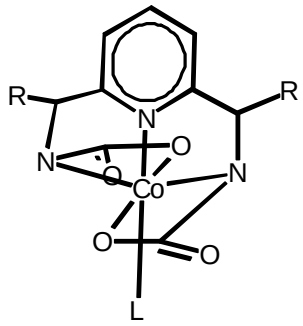
In den 90er Jahren wurden einige solcher Liganden, sowie die dazugehörigen Komplexe veröffentlicht, die zumeist Stickstoff- und Sauerstoffsubstituenten als Donorzentren tragen.



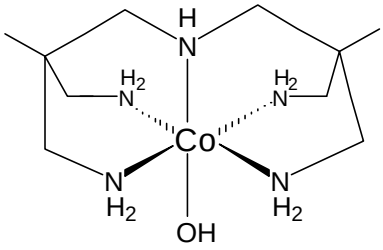
GROHMANN[15]



KANAMORI[16]



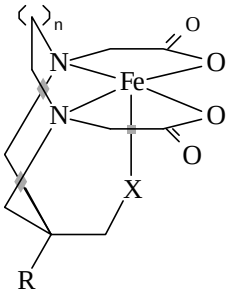
BERNAUER[17]



SARGESON[18]

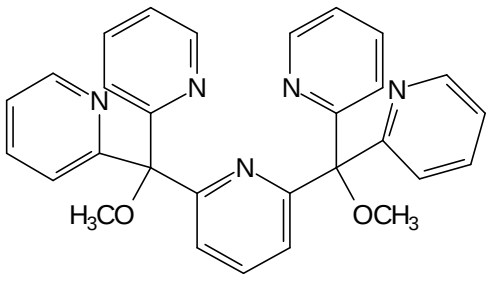
Abb. 3: *Bekannte fünfzähnige Liganden und ihre Komplexe*

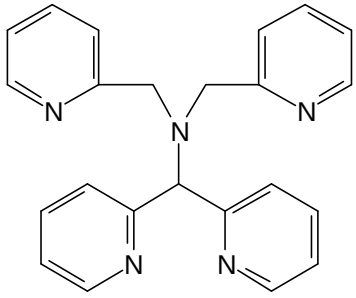
Ein auf den Arbeiten von *KANAMORI* aufbauendes System war Gegenstand meiner Diplomarbeit.[19] Da sich die Funktionalisierung von Diazacycloheptanen und -octanen jedoch als überaus schwierig erwies, konnte der angeführte Komplex nicht zweifelsfrei dargestellt werden.[20]



n = 1, 2
X = OH, SH, NH_2
R = H, Me, Et, Ph

Die wenigsten der hier gezeigten Komplexe sind auf ihr Katalysepotential untersucht worden. Eine Ausnahme machen die Systeme, die 1995 von *FERINGA et. al.* vorgestellt wurden.[21] Aufgrund ihrer Bauweise, die durch fünf Stickstoffatome gekennzeichnet ist, werden die zugehörigen Eisenkomplexe als Modelle für die Peroxigenase Bleomycin beschrieben. Besondere Bedeutung erlangen die in **Abb.4** dargestellten Liganden durch die Tatsache, daß sie alle metastabile oktaedrische Fe^{III}-OOH-Komplexe bilden.





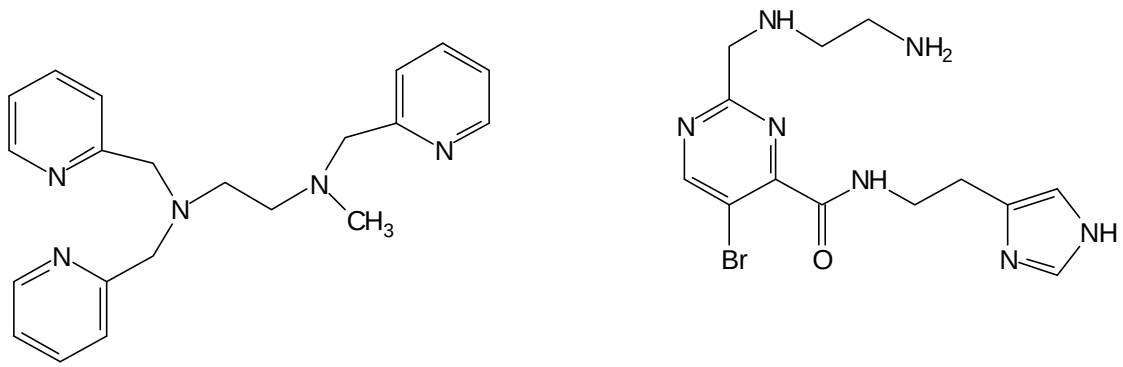


Abb. 4: *Durch FERINGA publizierte fünfzähnige Ligandsysteme*[22]

Bislang ist allerdings noch kein Ligand bekannt, dessen axiales Donorzentrum von einem Schwefelatom eingenommen wird und somit die natürlichen Bedingungen des Cytochroms P450 simuliert.

Bei den Cytochromen scheint eine *trans* zum eintretenden Liganden stehende Thiolfunktion die heterolytische Spaltung des Sauerstoffmoleküls zu vereinfachen. In Gegenwart von Metallionen neigen freie RS^--Gruppen jedoch mit Sauerstoff zu Disulfiden zu reagieren.[23]

$$4\ RS^- + 4\ H^+ + O_2 \longrightarrow 2\ RSSR + H_2O \qquad (1)$$

Um dies zu verhindern, wird die Thiolgruppe im Cytochrom P450 in einer Enzymtasche "versteckt".

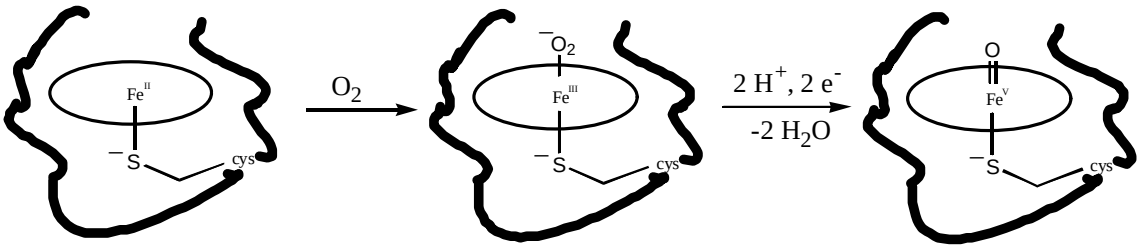
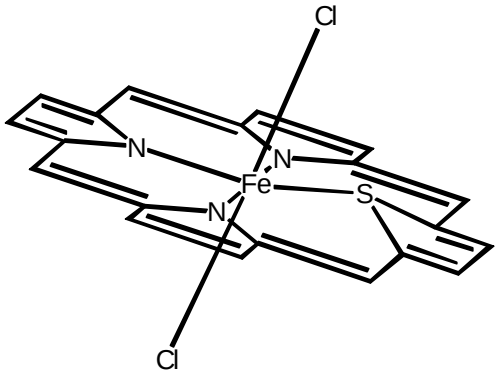


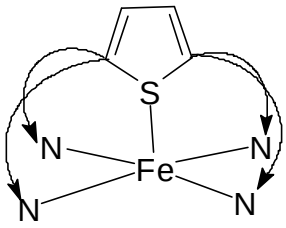
Abb. 5: *Schematische Darstellung der Koordination von Sauerstoff in Cytochrom P450*

Diese unerwünschte Nebenreaktion soll in dieser Arbeit dadurch vermieden werden, daß Thiophen als axialer Ligand eingesetzt wird. Der aromatische Charakter des Thiophens, sowie ein möglichst starres *backbone* des Zielmoleküls sollen einen solchen Angriff auf den Schwefel verhindern und ersetzen somit die synthetisch aufwendige 'Enzymtasche'.

Bis 1987 war über die Koordinationschemie von Thiophen noch so gut wie nichts bekannt.[24] In den darauffolgenden Jahren sind mehr und mehr Verbindungen publiziert worden, die das Donorvermögen von Thiophen belegen.[25] Zwar gilt Thiophen im Gegensatz zu Thioethern oder Tetrahydrothiophen nur als schwacher S-Donorligand, doch sind einige Komplexe bekannt, in denen die Koordination über den Schwefel erfolgt.[26] Besonders interessant, speziell für die hier geforderte Koordinationsgeometrie, ist der Komplex $[Fe(STPP)Cl_2]$, dessen rigide Struktur des Liganden keine andere Möglichkeit für das Thiophen bietet als über den Schwefel zu koordinieren:[27]



Ein solcher Ansatz soll mit dieser Arbeit ebenfalls verfolgt werden. Der Anspruch an die Liganden ist die Anordnung der Donoratome in einer Art und Weise, welche dem Thiophen keine "Ausweichmöglichkeit" zur Koordination über das π-System bietet. Demzufolge besteht ein solcher Ligand aus einem axialen Thiophen-Liganden, der an der 2- und 5-Position über variabel zu gestaltende Brückenatome mit vier Stickstoffdonorzentren substituiert ist:



2. Darstellung und Charakterisierung des fünfzähnigen Liganden 2,5-Bis[hydroxymethylbis-(2-pyridyl)]thiophen (bhmpt)

In Anlehnung an Arbeiten von *FERINGA*,[28] der 2,5-Bis[methoxymethylbis(2-pyridyl)]pyridin durch nucleophile Substitution von vier Equivalenten lithiiertem 2-Brompyridin an 2,5-Pyridindicarbonsäuredichlorid darstellen konnte, sollte das Thiophen-analogon in ähnlicher Weise synthetisiert werden. Während jedoch die Reaktion von zweifach lithiiertem Thiophen mit gefrorenem Kohlendioxyd und anschließender Umsetzung mit Thionylchlorid problemlos zu den gewünschten, eindeutig zu identifizierenden Produkt Thiophendicarbonsäuredichlorid (**2**) führte (siehe **Abb. 6**), ergab die Weiterreaktion mit 2-Lithiumpyridin eine Reihe von Nebenprodukten, aus denen der gewünschte Ligand nur mit Mühe zu isolieren war. Der Grund hierfür ist vermutlich beim Metall-Halogen-Austausch zu suchen. Da Pyridin im Gegensatz zu anderen Heteroaromaten nicht direkt lithiiert werden kann, bedient man sich der *ortho*-halogenierten Spezies, die sich wesentlich leichter metallieren läßt. Dabei steht jedoch die Metallierung in Konkurrenz zur Alkylierung des Pyridins.[29] Diese Konkurrenzreaktion wird bei tieferen Temperaturen deutlich verlangsamt, so daß die Metallierung unter kinetischer Kontrolle durchgeführt werden kann. Die Wahl des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So verläuft die Metallierung in Ethern wie Diethylether oder thf besonders schnell, hat aber den Nachteil, daß das Lösungsmittel seinerseits von der lithium-organischen Verbindung gespalten werden kann.[30] Ausführliche Untersuchungen zur Metallierung von Brompyridin wurden in Zusammenarbeit mit *HAPP*[31] durchgeführt und belegen, daß sich *o*-Brompyridin nur unter größerem synthetischen Aufwand metallieren läßt und aufgrund der geringen Ausbeuten dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt wurde.

Als wesentlich probatere Methode der Darstellung von bhmpt erwies sich die Reaktion von 2,5-Dilithiumthiophen mit Bis-(2-pyridyl)keton. Die Synthese verläuft glatt in Diethylether und zeigt außer dem gewünschten Additionsprodukt keine weiteren Nebenreaktionen.

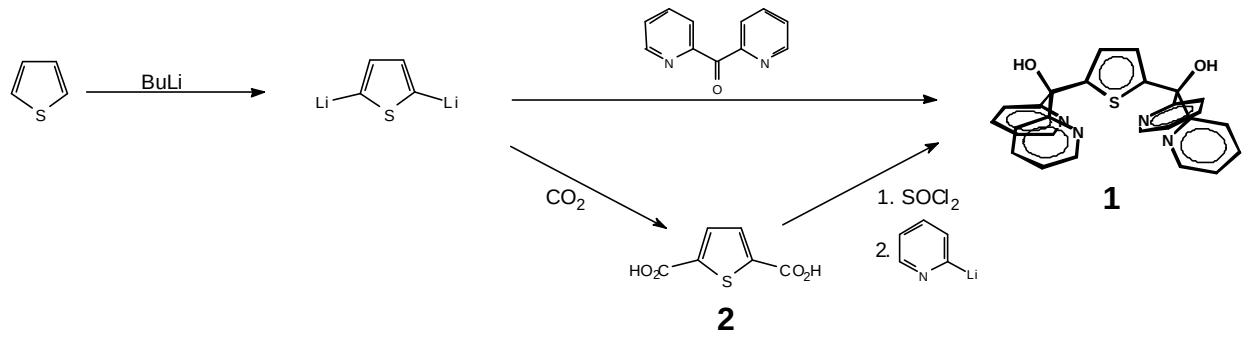


Abb. 6: *Synthesewege zur Darstellung von bhmpt*

2.1 Eigenschaften von bhmpt (1)

Das Produkt **1** ist ein weißer Feststoff, der bei der Hydrolyse mit angesäuertem Eiswasser aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Zur Reinigung wird gründlich mit Diethylether gewaschen und aus thf/n-Hexan umkristallisiert. Die Verbindung ist sehr stabil und unbegrenzt lange an der Luft haltbar. Der Ligand ist in halogenierten Kohlenwasserstoffen, thf und Toluol, sowie auch in stärker polaren Lösungsmitteln wie Methanol gut löslich.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt deutlich den Habitus eines ABCD-Spinsystems von *ortho*-substituiertem Pyridin, mit Dubletts bei 8.4 und 7.8 ppm und zwei Tripletts bei 7.6 und 7.0 ppm für die einzelnen aromatischen Protonen. Aufgrund der Symmetrie des Liganden zeigt sich für die beiden aromatischen Protonen des Thiophens nur ein Singulett bei 6.8 ppm.

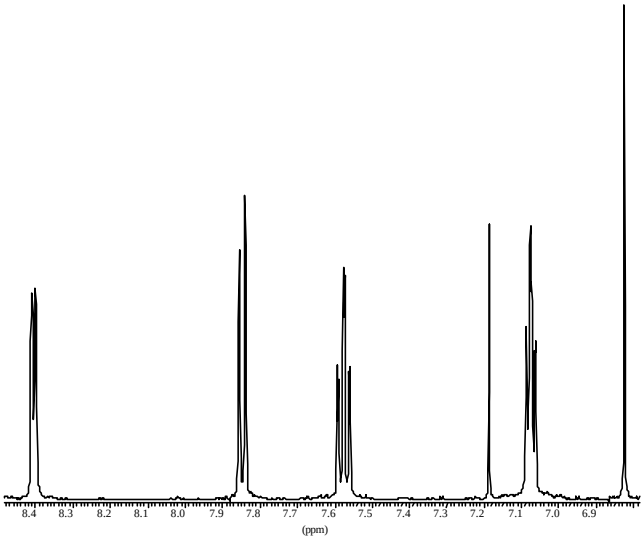


Abb. 7: *^{1}H-NMR-Spektrum von bhmpt (das Signal bei 7.2 ppm stammt von unvollständig deuteriertem $CDCl_3$)*

Das $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt alle acht Signale für die verschiedenen Kohlenstoffatome der Verbindung. Eine eindeutige Zuordnung ist allerdings allein aufgrund dieses Spektrums nicht möglich. Aus diesem Grund wurde auf zweidimensionale NMR-Spektroskopie zurück gegriffen.

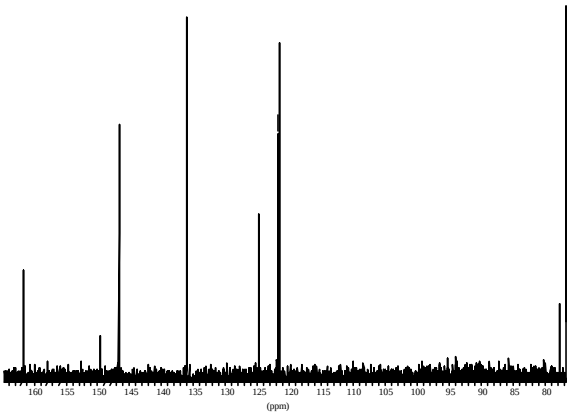


Abb. 8: *$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von bhmpt (das Signal bei 77.4 stammt von $CDCl_3$)*

Das $^1H,^1H$-COSY-Spektrum zeigt Korrelationen zwischen dem am weitest tieffeldverschobenen Signal bei 8.4 ppm mit dem Triplett bei 7.0 ppm, welches seinerseits eine Korrelation mit dem Triplett bei 7.6 ppm aufweist. Entsprechend den Bezeichnungen der Protonen in **Abb. 9** sind diese Signale den Protonen a und b zuzuordnen. Demzufolge ergibt sich für das Triplett bei 7.6 ppm, welches mit den Signalen bei 7.0 und 7.8 ppm korreliert, die Bezeichnung c und für das Dublett bei 7.8 ppm die Bezeichnung d. Die Thiophenprotonen e bei 6.8 ppm zeigen erwartungsgemäß keine Wechselwirkung mit den anderen Protonen.

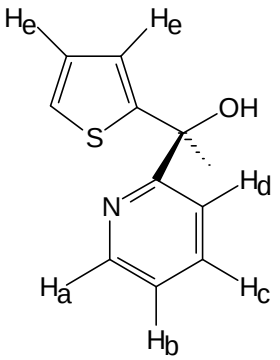


Abb. 9: *Zuordnung der Protonen in bhmpt*

Für die exakte Zuordnung der Kohlenstoffatome wird das entsprechende $^{13}C,^{1}H$-COSY-Spektrum herangezogen. Aufgrund der Tatsache, daß nur Korrelationen zwischen Kohlenstoffatomen und den unmittelbar an ihnen sitzenden Protonen möglich sind, lassen sich die relativen Verschiebungen direkt aus dem $^{13}C,^{1}H$-COSY ablesen. So ergibt sich für CH_a eine Verschiebung von 147.6 ppm, für CH_b eine Verschiebung von 122.8 ppm, für CH_c eine Verschiebung von 137.1 ppm, für CH_d eine Verschiebung von 122.6 ppm und für CH_e eine Verschiebung von 125.9 ppm.
Tertiäre Kohlenstoffatome, d.h. solche, die kein weiteres Proton tragen, lassen sich auf diese Weise nicht zuordnen. Hier muß auf Literaturwerte zurück gegriffen werden. Ein Vergleich mit den ^{13}C-Spektren von 2,5-Thiophendicarbonsäure und Dipyridylketon ergibt für die chemische Verschiebung von *C*CO im Falle des Pyridins einen Wert von 154.7 ppm, was mit der gefundenen Verschiebung von 150.6 ppm korreliert und für die chemische Verschiebung von *C*CO_2H im Falle der Thiophendicarbonsäure einen Wert von 161.6 ppm, welcher ebenfalls gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 162.6 ppm übereinstimmt.
Für tertiäre Alkohole findet man in der Literatur[32] chemische Verschiebungen von ca. 80 ppm, was auch in diesem Fall dem gefundenen Wert von 78.6 ppm entspricht.

Im FAB-Massenspektrum läßt sich der Molpeak bei 453 Masseneinheiten als $[M+H]^+$mit einer relativen Intensität von 61% ermitteln. Ein weiteres Fragment erhält man bei 356 Masseneinheiten als $[M - py, - OH]^+$mit 68 %.

2.2 Darstellung der Metallkomplexe von bhmpt

2.2.1 Einleitung

Wie oben erwähnt, wurde bhmpt in der Erwartung konzipiert, daß sich mit angebotenen Metallsalzen oktaedrische Komplexe in der Weise bilden würden, in der vier Pyridineinheiten die planare Koordinationsebene aufspannen und das Thiophen die axiale Position besetzt. Die sechste Koordinationsstelle kann durch schwach koordinierende Gegenionen oder Lösungsmittelmoleküle eingenommen werden.

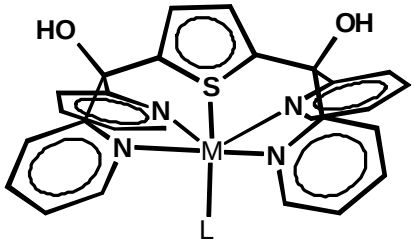


Abb. 10: *Angestrebte Koordinationsgeometrie der Metallkomplexe von bhmpt*

Der Ligand ist sehr gut in thf löslich, welches auch für die meisten Übergangsmetallsalze ein hinreichend gutes Lösungsmittel darstellt, wohingegen die entstehenden Komplexe in der Regel unlöslich sind und als Niederschläge ausfallen.
Ausgehend von den verschiedensten Metallsalzen lassen sich durch Reaktion mit equimolaren Mengen bhmpt in thf die entsprechenden Metallkomplexe synthetisieren:

$$MA_n + \text{bhmpt} \xrightarrow{\text{thf}} [M(\text{bhmpt})]A_n \qquad \textbf{(Gl. 1)}$$

A = BF_4^-, Br^-, $CF_3SO_3^-$, CH_3COO^-, Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, n = 1 - 3

Die verwendeten Metalle M sind in **Abb. 11**.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	**Cd**	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh												

Abb. 11: *Periodensystem der Elemente (die zur Komplexbildung verwendeten Metalle sind hervorgehoben)*

Neben Eisen wurden auch weitere Metalle der 8. Nebengruppe verwendet, um eventuelle Ähnlichkeiten der Komplexe zu untersuchen. Demzufolge wurden Cobalt und Nickel eingesetzt. Da diese Komplexe in der Regel NMR-spektroskopisch nicht gut zu untersuchen sind, wurden weiterhin Komplexe mit den spinaktiven Metallen Zink und Cadmium hergestellt. Für UV-spektroskopische Untersuchungen wurde Chrom in Betracht gezogen. Die Komplexe mit Mangan und Kupfer wurden aufgrund ihrer ausgewiesenen Aktivität in Oxidationskatalysen ebenfalls hergestellt.

2.2.2 Kupfer

Mit Kupfersalzen der Oxidationsstufe +I und +II lassen sich gemäß **Gleichung 1** die entsprechenden Komplexe mit bhmpt darstellen. Dabei zeigen sich die Komplexe mit Kupfer(I)-salzen unbeständig und sind nur schwer zu analysieren. Insbesondere die Reaktion mit Cu(I)chlorid verdeutlicht dies. Während sich zunächst ein weißer Feststoff bildet, der im Massenspektrum den Molpeak des Kations $[Cu(bhmpt)]^+$ (**3a**) liefert, ist diese Verbindung nicht stabil, sondern zersetzt sich auch unter Inertbedingungen.
Vermutlich reichen Spuren von Feuchtigkeit im Lösungsmittel aus, um das Metall zu oxidieren. So läßt sich der Komplex unter Farbumschlag nach grün in Methanol lösen und zeigt Paramagnetismus im ^{1}H-NMR, was auf das Vorliegen einer Cu(II)-Spezies hindeutet.
Durch Reaktion mit $Cu(ClO_4)_2$ läßt sich dagegen der hellblaue, luftbeständige Feststoff **3b** gewinnen, der gut in Acetonitril löslich ist. Die Verbindung ist paramagnetisch und zeigt im Massenspektrum nur Signale des Liganden. Im IR-Spektrum von **3b** in Acetonitril finden sich

mit Signalen bei 1095 und 623 cm^{-1} die asymmetrischen Streck-bzw. Deformationsschwingungen des unkoordinierten Perchlorations.[33]

2.2.2.1 Die Kristallstruktur von 3b

Durch diffusionskontrollierte Kristallisation von **3b** aus einem Gemisch von Acetonitril und thf ließen sich Kristalle erhalten, die zur Aufklärung der Festkörperstruktur herangezogen werden konnten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 13.787(3) Å, b = 15.753(2) Å und c = 19.182(4) Å, sowie den Winkeln α = 89.69(2)°, β = 81.12(2)° und γ = 65.85(2)°.

Überraschenderweise zeigt sich statt eines einkernigen, oktaedrischen Komplexes ein Dimer aus zwei Einheiten $[Cu(bhmpt)]^{2+}$, in denen die Kupferatome verzerrt quadratisch-planar von jeweils drei Pyridinstickstoffen und einem Hydroxosauerstoff umgeben sind, wobei der Ligand als Brücke zwischen den beiden Metallzentren fungiert. Die vorliegende Geometrie erlaubt es jedoch nicht, daß sich der Thiophenschwefel an der Koordination beteiligt. Mit einem S-Cu-Abstand von 3.689 Å läßt sich im Festkörper eine nennenswerte Wechselwirkung ausschließen. Von den vier Perchloratanionen befinden sich zwei jeweils über der, durch die N_3O-Cu gebildete Ebene. Der Abstand der Perchloratsauerstoffe zu den Metallzentren liegt mit 2.691 Å etwas über der Summe ihrer *van der Waals*-Radien, so daß eine Erweiterung der Koordinationszahl ausgeschlossen werden kann. Vielmehr bewirkt die Nähe des Perchlorations eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie am Kupfer, was in einer Struktur resultiert, die zwischen einer quadratisch-planaren und einer tetraedrischen Geometrie liegt.

Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen kann ausgeschlossen werden, da der Abstand Cu1-Cu2 mit 6.458 Å deutlich zu groß ist.

Pro Formeleinheit des Komplexes sind zwei zusätzliche thf-Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an die freien OH-Gruppen des Liganden gebunden. Darüber hinaus ist noch ein Wassermolekül in allgemeiner Lage enthalten.

Tab. 1: *Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung* ***3b***

Atome	Bindungslänge [Å]
Cu1-O1	1.877(3)
Cu1-N1	2.001(3)
Cu1-N7	1.980(3)
Cu1-N8	2.022(2)
Cu1-O33'(Perchlorat-O)	2.716(6)
Cu2-O3	1.869(2)
Cu2-N3	1,974(3)
Cu2-N4	2,022(3)
Cu2-N5	1,998(3)
Cu2-O12(Perchlorat-O)	2.691(4)

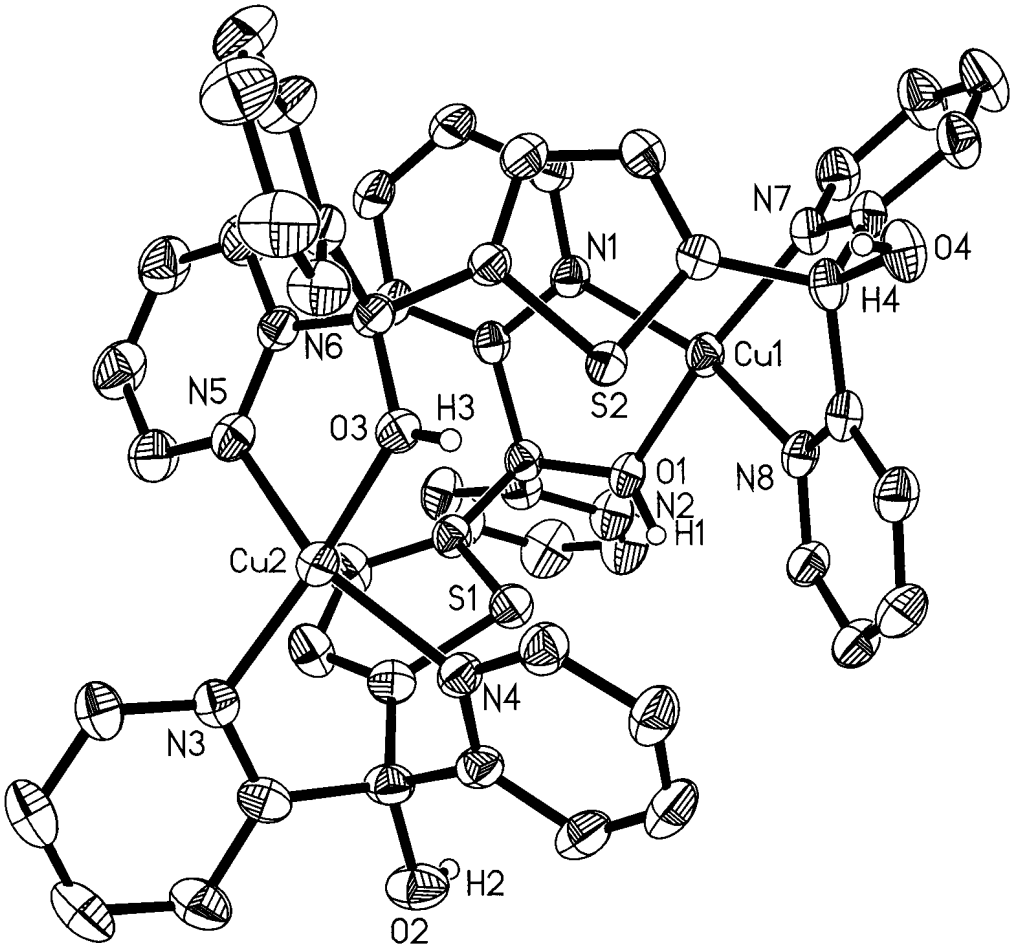


Abb. 12: *Kristallstruktur von* ***3b***

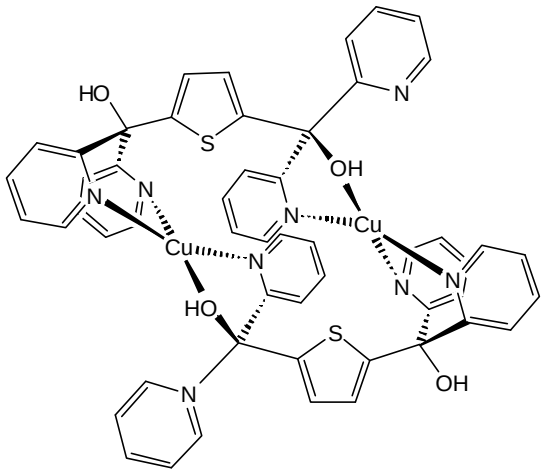


***Abb. 13**: Schematische Darstellung des $[Cu_2(bhmpt)_2]^{4+}$ Kations*

2.2.2.2 Die Struktur von 3b in Lösung

Es erscheint unwahrscheinlich, daß die dimere Struktur von **3b** auch im gelösten Zustand weiterhin Bestand hat. Zu diesem Zweck wurde eine dampfdruckosmometrische Bestimmung mit Lösungen von $5 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l in Acetonitril durchgeführt, um eine eventuelle Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisierung auszuschließen. In allen Fällen werden Molmassen um 787 g/mol ermittelt und weisen auf das Vorliegen der monomeren Spezies hin. Eine Leitfähigkeitsmessung zeigt mit Λ_{eq} = 305 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ in Acetonitril das Vorliegen eines 2:1 Elektrolyten und bestätigt damit diesen Befund. Equivalentleitfähigkeiten von 1:1-Elektrolyten in Acetonitril liegen gewöhnlich im Bereich zwischen 120 und 160 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, während sich für 2:1-Elektrolyte Werte zwischen 220 und 300 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ finden.[34]
Es liegt also nahe anzunehmen, daß ein Gleichgewicht zwischen der in **Abb.10** postulierten Geometrie und der durch die Röntgenanalyse bestimmten Struktur besteht. Die Fragestellung, ob der Thiophenschwefel in Lösung an das Metall koordiniert, bleibt dagegen, aufgrund einer fehlenden Sonde weiterhin offen.

2.2.3 Komplexe des Eisens

Die Umsetzung zu den Eisen(II)komplexen erfolgt ebenfalls wie unter **2.2.1** beschrieben und liefert in allen Fällen gelbe Feststoffe. Über die Wahl des Gegenions läßt sich die Löslichkeit der Komplexe geringfügig steuern. So zeigt sich der Komplex mit Chlorid als Gegenion (**4a**) nur in dmso, sowie minimal in thf löslich, wohingegen Perchlorat als Gegenion (**4b**) die Löslichkeit bereits auf Acetonitril erweitern kann. Mit Tetrafluoroborat (**4c**), sowie Triflat (**4d**) erhält man Komplexe, die neben dmso und Acetonitril auch in Nitromethan löslich sind.
Die Lösungen der Eisen(II)komplexe verfärben sich beim Stehenlassen an Luft nach rot, was auf eine Oxidation zu Eisen(III) hindeutet. Der aus $Fe(ClO_4)_3$ dargestellte Fe(III)-Komplex des Liganden (**4e**) ist ein orange-gelbes Pulver. In seiner Löslichkeit verhält er sich wie **4b**.
Die Equivalentleitfähigkeiten der Komplexe **4b** und **4c** ermitteln sich zu
Λ_{eq} = 234 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ für **3b** in Acetonitril und Λ_{eq} = 120 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ für **3c** in Nitromethan und zeigen damit das Vorliegen von 2:1-Elektrolyten. Die Leitfähigkeit von **4e** in dmso zeigt mit Λ_{eq} = 140 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ deutlich das Vorliegen eines 3:1-Elektrolyten.[34]
Sämtliche ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe zeigen paramagnetischen Habitus und demzufolge stark verbreiterte Signale. Eine VT-Messung von $[Fe(bhmpt)](BF_4)_2$ (**4c**) in Acetonitril-d^3 bei 273K und 233K führt zu schärferen Signalen, bleibt allerdings weiterhin nicht interpretierbar. Weiteres Abkühlen ist aufgrund des Lösungsmittels nicht möglich. Da keiner der Komplexe in Lösungsmitteln mit niedrigerem Festpunkt löslich ist, kann die Kernresonanzspektroskopie nicht zur Analyse herangezogen werden.
Die IR-Spektren der Eisenkomplexe werden in ihrem Habitus durch die Charakteristik des Liganden geprägt. Es dominieren die aromatischen Elemente mit Banden zwischen 1600 und 600 cm^{-1}. Durch Komplexierung des Metalls ist zu erwarten, daß sich die Frequenzen, der an der Komplexbildung beteiligten Strukturelemente verschieben. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich die Valenzschwingung von reinem Pyridin bei der Koordination fast nicht ändert.[35]
Die Deformationsschwingungen $\delta_{C=C}$ (*in plane*) = 604 cm^{-1} und $\delta_{C=C}$(*out of plane*) = 405 cm^{-1} verschieben sich hingegen durch Koordination zu 642 und 427 cm^{-1}. Ein Vergleich des Komplexes $[Fe(bhmpt)(thf)](ClO_4)_2$ (**4b**) mit dem freien Liganden (**1**) zeigt, daß sich $\delta_{C=C}$ im Liganden von 627 cm^{-1} zu 653 cm^{-1} im Eisenkomplex verschiebt. Im f-IR läßt sich weiterhin eine Verschiebung der *out-of-plane* Deformationsschwingung des Liganden von $\delta_{C=C}$ = 402 cm^{-1} nach $\delta_{C=C}$ = 418 cm^{-1} für den Eisenkomplex ermitteln. So konnte bewiesen werden, daß der Ligand an das Metallzentrum koordiniert.

Ein wesentlicher Anspruch an den Liganden ist seine Fähigkeit über den Thiophenschwefel zu koordinieren. Auch dies sollte aus dem IR-Spektrum deutlich werden. Eine Teilnahme des Schwefels an der Koordination führt dazu, daß sich der Grad der Aromatizität des Thiophenringes verringert. Dies wiederum provoziert einen Anstieg der Kraftkonstanten $k_{C=C}$ und damit einen Anstieg von $\nu_{C=C}$. Im freien Thiophen liegt $\nu_{C=C}$ bei 1585 cm^{-1}. Bhmpt zeigt eine Bande bei 1590 cm^{-1}, die sich im Eisenkomplex auf 1602 cm^{-1} verschoben hat.
Die Metall-Ligand-Schwingungen sind im Bereich von 200 – 350 cm^{-1} zu finden.[35]
Es zeigen sich weiterhin deutliche Verschiebungen der Bandenlagen des Eisenkomplexes gegenüber dem Liganden, was auf eine Beteiligung der designierten Donorzentren des Liganden an der Koordination hindeutet.
Dieses Verhalten zeigt sich für alle dargestellten Eisenkomplexe, wobei sich die Schwingungsfrequenzen nur um wenige Wellenzahlen unterscheiden.

Aus dem in Acetonitril aufgenommenen Cyclovoltamogramm läßt sich das Standardpotential für **4b** zu E^0 = -0.03 V bestimmen. Ein Vergleich mit dem aus der Literatur[36] bekannten Standardpotential des Redoxpaares Fe^{2+}/Fe^{3+} zeigt, daß durch den Ligandeneinfluß das ursprüngliche Potential von E^0 = 0.77 V erheblich herabgesetzt wurde.
Dieses Phänomen ist für Cytochrommodelle nicht unbekannt, da bereits *WOGGON*[37] und *HIGUCHI*[38] die Redoxpotentiale ihrer Eisenkomplexe von fünfzähnigen, schwefelenthaltenden Liganden zu E^0 = -0.68 V und E^0 = -0.54 V bestimmen konnten und die Absenkung des Redoxpotentials auf die elektronendonierende Fähigkeit des komplexgebundenen Schwefels zurückführten. Es sei angemerkt, daß es sich bei diesen Liganden um sehr komplexe, porphyrinbasierende Moleküle handelt.

Die EI-und FAB-Massenspektren der Komplexe liefern keine Erkenntnisse über die Zusammensetzung der jeweiligen Verbindungen. So ist im FAB-Spektrum der Verbindung **4a** nur das Signal des Liganden detektierbar. Aus diesem Grunde wurde Elektrospray Massenspektroskopie (ES-MS) durchgeführt. Diese hat durch ihre schonende Ionisationsmethode besondere Bedeutung in der Analyse biochemischer Verbindungen erlangt, die durch herkömmliche Ionisierungsmethoden zerstört werden. Eine Messung des Eisenkomplexes **4b** in Acetonitril, ergab das Vorliegen zweier Spezies: neben dem erwarteten Peak für $[Fe(bhmpt)]^{2+}$ ließ sich auch ein entsprechendes Dimer $[Fe(bhmpt)]_2^{4+}$ detektieren. Eine Analogie zum Kupferkomplex **3b** erscheint jedoch unwahrscheinlich, da es für Eisen(II)

keine Präferenzen für das Ausbilden planarer Strukturen gibt. Eine Beteiligung des Gegenions Perchlorat an der Koordination läßt sich durch das IR ausschließen.
Durch Verdunstungskristallisation aus thf lassen sich mikroskopisch kleine, nadelförmige Einkristalle von **4a** gewinnen, die jedoch aufgrund einer zu hohen Anzahl von Fehlordnungen im Kristall nicht zur Röntgenstrukturaufklärung geeignet sind. Offensichtlich besitzt der Komplex aufgrund seiner Kugelsymmetrie keine Präferenz bei der Anordnung der Moleküle im Kristallverband.

2.2.3.1 Strukturbestimmung von 4b mittels röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie

Da eine Strukturbestimmung auf herkömmlichem Wege nicht möglich war, wurde versucht über Photoelektronenspektroskopie mit harter und weicher Röntgenstrahlung den Nachweis der Schwefelkoordination zu erbringen.
Treffen Röntgenquanten der Energie hν auf eine Substanz, so können Photoelektronen aus den inneren Schalen herausgelöst werden. Abhängig von der Energie, mit der sie im Atom gebunden waren (E_b), besitzen sie nun die kinetische Energie E_{kin}. Damit ergibt sich für E_b:

$$E_b = h\nu - E_{kin}$$

Neben dem primären Herauslösen von kernnahen Elektronen kommt es auch zu Sekundärprozessen: Für das durch Photoionisation angeregte Atom gibt es nun zwei Wege, die aufgenommene Energie wieder abzugeben. Entweder durch Röntgenemission, d.h. das Aussenden eines Röntgenquants, oder einer speziellen Art der Elektronenemission, dem AUGER-Effekt. Hier wird beispielsweise beim Primärprozess ein Elektron der K-Schale herausgelöst. Das entstehende, sogenannte “Loch“ kann nun auf die L-Schale transferiert werden. Die dabei freiwerdende Energie $E_K - E_L$ wird nun teilweise zum Herauslösen eines weiteren Elektrons verwendet und teilweise diesem als kinetische Energie mitgegeben.

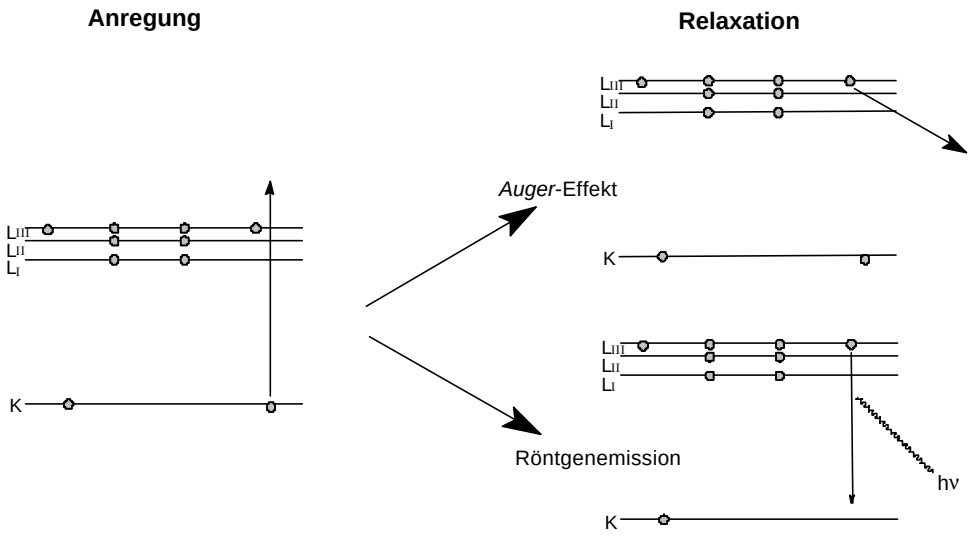


Abb. 14: *Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Photoionisation*

Diese Art von Spektroskopie wird allgemein als XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) oder ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) bezeichnet.[39]
Wichtig für die Analytik ist nun, daß sowohl Photo- als auch AUGER-Elektronen mit genau definierten Energien emittiert werden, so daß auf die emittierenden Atome Rückschlüsse ermöglicht werden können. Da die Bindungsenergien auch von der chemischen Umgebung der betrachteten Atome abhängig sind, lassen sich zu einem bestimmten Maße auch Strukturaussagen treffen.
Da es für Metallkomplexe i.d.R. keine brauchbaren Literaturwerte für Bindungsenergien der koordinierenden Atomgruppen gibt, wurden neben dem Eisenkomplex **4b** auch der strukturell aufgeklärten Kupfer-Komplex **3b** vermessen. Die beiden Metallkomplexe unterscheiden sich nur in ihren Zentralatomen, insofern sollten die gewonnenen Daten direkt vergleichbar sein.
In **Tabelle 2** sind die gemessenen Bindungsenergien aufgetragen.

Tab. 2: *Bindungsenergiewerte der Komplexe **3b** und **4b** in eV*

	3b	**4b**
C1s	285.2	284.9
N1s	400.1	399.3
O1s	531.9	531.4
S2p	164.3	164.0
Fe2p		711.0
$Cu2p_{3/2}$	935.0/932.8	

Der Wert für N1s des Kupferkomplexes bei 400.1 eV muß dabei als ungenau angesehen werden, da das Signal stark verbreitert ist, so daß davon ausgegangen werden muß, daß es sich eigentlich um zwei verschiedene Stickstoffspezies handelt. Betrachtet man die Kristallstruktur von **3b**, leuchtet dies ein, da pro Ligandeinheit jeweils ein Pyridin nicht an das Metallzentrum koordiniert.

Dagegen erscheint das Signal des Eisenkomplexes **4b** wesentlich schärfer und deutet darauf hin, daß im Molekül nur eine Stickstoffspezies vorherrscht. Ein Vergleich der beiden Thiophensignale zeigt, daß im Falle des Eisenkomplexes **4b** die Bindungsenergie um 0.3 eV niedriger ist als bei **3b**. Da Unterschiede in den Bindungsenergien bereits ab 0.1 eV als signifikant angesehen werden, könnte dies für eine Entschirmung des Schwefels durch Koordination am Eisen sprechen. Somit liegt hier erstmals ein Hinweis auf eine Schwefelkoordination am Eisen vor, so daß eine Struktur wie sie in **Abb. 10** vorgeschlagen wurde, wahrscheinlich erscheint.

Im Gegensatz zur XPS, wo lediglich die kinetische Energie der emittierten Teilchen bestimmt wird, soll bei der *extended x-ray absorption fine struct*ure (EXAFS) der spezifische Anteil der absorbierten Röntgenstrahlung, der ebenfalls vom absorbierenden Element bestimmt wird, gemessen werden. Zur Messung des spezifischen Anteils ist eine sehr intensive und in der Energie durchstimmbare Röntgenquelle erforderlich. Diese Voraussetzungen werden von der Synchrotonstrahlung erfüllt. Dabei werden geladene Teilchen (Elektronen oder Positronen) werden vorbeschleunigt, zu Paketen fokussiert, in einen Ultrahochvakuum-Speicherring eingebracht und dort mittels hochfrequenter Hochspannung auf eine Energie von ca. 4.5 GeV beschleunigt. Zur Erzeugung der Synchrotonstrahlung müssen die Teilchen nun mit Hilfe von Magneten innerhalb der Kreisbahn abgelenkt werden. Die erzeugte Strahlung ist von hoher Brillianz und darüber hinaus polychromatisch mit einem Energiespektrum vom Bereich des

sichtbaren Lichts bis hin zur harten Röntgenstrahlung. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wird deshalb noch durch Einfügen eines Kristallmonochromators (i.d.R. Silicium) die Strahlung monochromatisiert.

Das erhaltene Spektrum zeigt im Gegensatz zur XPS eine Kantenstruktur. Dies kann wie folgt erläutert werden:

Der eintreffende Strahl wird von einem Atom absorbiert und führt zur Ablösung eines inneren Elektrons. Die entstandenen Photoelektronen können an den umgebenen Atomen gestreut werden, wobei es zwischen den gestreuten Photoelektronenwellen und den ungestreuten Wellen abhängig von Atomabstand und Energie zu positiver und negativer Interferenz kommt. Da die Energie wiederum elementspezifisch ist, lassen sich damit die direkten chemischen Umgebungen und sogar die Atomabstände bestimmen.[40]

Die Bindungsverhältnisse im Eisenkomplex von bhmpt **4b** sollten also durch Fe-*K-edge* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ermittelbar sein. Dabei wurde die Koordinationsumgebung des Eisens sowohl im Festkörper als auch gelöst in Acetonitril bestimmt. Ein Vergleich der normalisierten Absorptionskanten für beide Proben zeigt, daß die Absorptionskante des gelösten Komplexes bei niedrigeren Energien liegt als die des Festkörpers (**Abb. 15**). Da die Lage der Absorptionskante von der Ladung des Komplexes abhängig ist, läßt sich der Festkörper einem Fe(III)-Komplex zuordnen, während im gelösten Komplex das Eisen in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Der Fe(III)-Zustand des Festkörpers ist vermutlich auf Handhaben der Probe an Luft zurück zu führen.

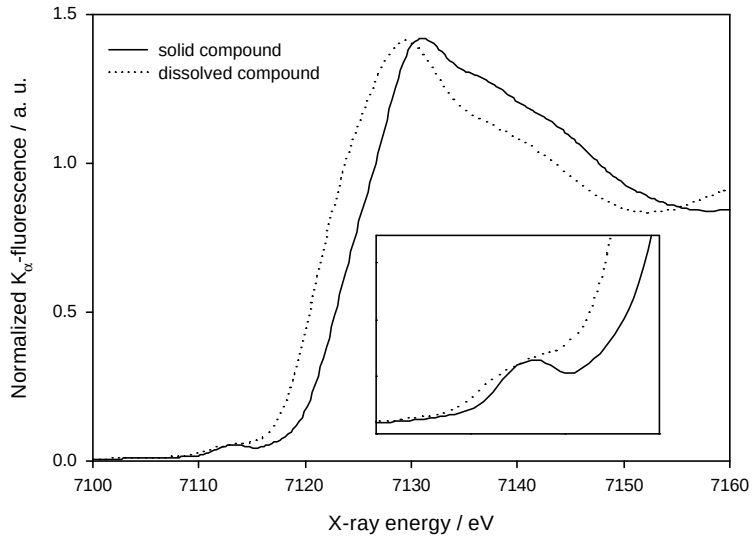


Abb.15: *Normalisierte Fe-K-Absorptionskanten. Der Inset zeigt die vergrößerte pre-edge Region (a.u. = arbitrary units)*

Beide Spektren zeigen einen *pre-edge* Peak bei ca. 7113 eV (siehe **Abb. 15**). Dieser ist auf den formal Dipol-verbotenen 1s → 3d elektronischen Übergang zurück zu führen und seine Intensität ist durch die Koordinationszahl und Geometrie am Eisenzentrum bestimmt. Für beide Proben zeigen sich die *pre-edge* Peaks (Festkörper: 10.1 units, Lösung: 9.7 units; 1 unit = 10^{-2} eV) im typischen Bereich für fünf- und sechsfach koordinierten Komplexen und lassen somit eine signifikante Verzerrung der Oktaedersymmetrie vermuten.

Weitere Informationen über die Koordinationsumgebung der Eisenatome erhält man aus den Feinstrukturen der Absorptionskanten. Eine *Fourier*-Transformation des EXAFS-Signals erlaubt die Bestimmung der radialen Verteilung der Nachbaratome um das absorbierende Zentralatom (**Abb. 16**).

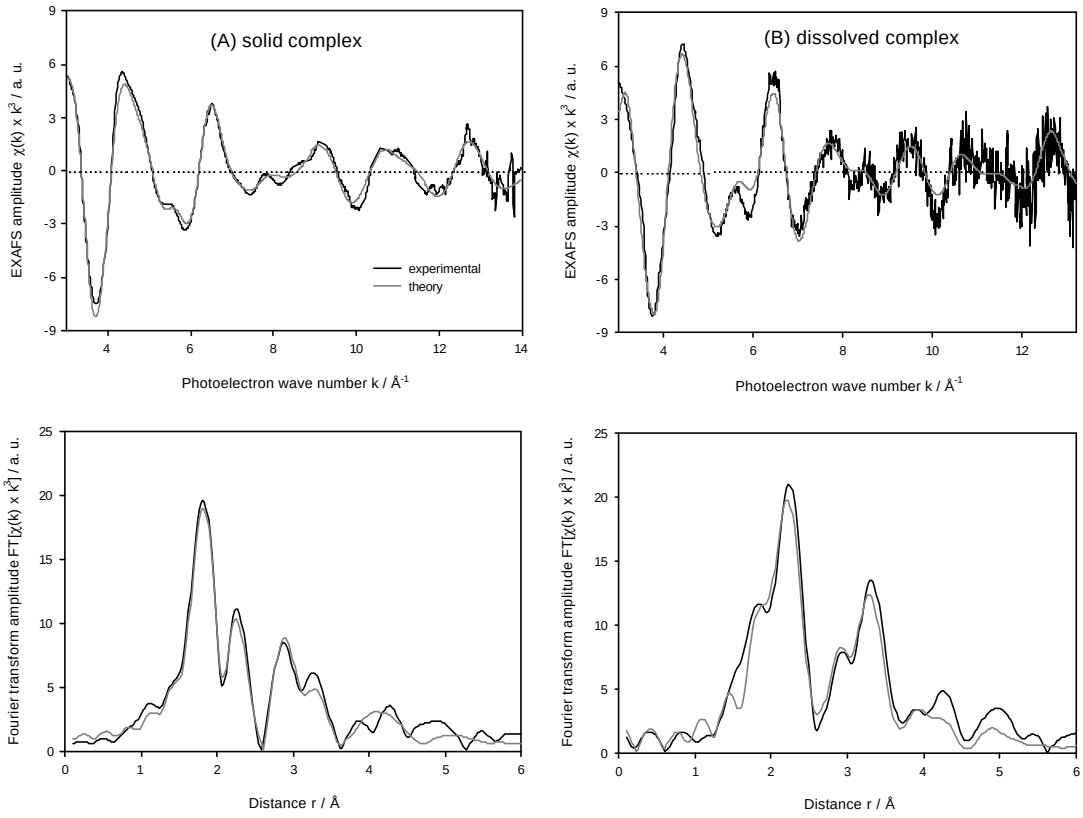


Abb. 16: *EXAFS-Spektren (oben) und zugehörige Fourier-Transformationen (unten) des Festkörper- und Lösungsspektren von **4b**. Die grauen Kurven beschreiben die berechneten Spektren, die schwarzen die experimentellen.*

Die Zusammensetzung der ersten Koordinationsumgebung des Eisen ist in **Tab. 3** aufgezeigt. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung ist das Zentralatom von vier Stickstoffatomen umgeben (Festkörper: 2.13 Å, Lösung: 2.11 Å) sowie einem Schwefelatom (Festkörper: 2.29 Å, Lösung: 2.27 Å). Demnach bindet der Ligand in beiden Fällen in der gewünschten Weise. Die sechste Koordinationsstelle des Oktaeders ist höchstwahrscheinlich im Festkörper durch

ein Molekül thf besetzt (Fe-O: 1.90 Å) und in Lösung durch ein Molekül Acetonitril (Fe-N: 2.21 Å).

Tab. 3: *Strukturelle Parameter für die erste Koordinationssphäre des Eisens in* ***4b***

	Festkörper		**gelöster Komplex**	
Atom	r / Å	$2\sigma^2$ / Å^2	r / Å	$2\sigma^2$ / Å^2
1 O	1.903(2)	0.004(1)	-	-
4 N	2.127(7)	0.036(1)[b]	2.109(8)	0.029(2)[c]
1 N	-	-	2.212(6)	0.003(2)
1 S	2.291(11)	0.036(1)[b]	2.269(19)	0.029(2)[c]
E_F / eV	-15.2(2)		-12.1(4)	
R / %	19.8		35.5	

[a]r – Abstand, $2\sigma^2$ – *Debye-Waller*-Parameter, E_F – *Fermi*-Energie, R – R-Faktor (goodness of refinement); [b, c]Werte während der Verfeinerung als const. angenommen.

Die Verfeinerung der Spektren berücksichtigt die Beiträge multipler Streueffekte durch die vier Pyridin-Stickstoffe, der Thiophen-Einheit, sowie des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms. Die Atome der C(OH)-Brücken werden als freie Atomgruppen behandelt.

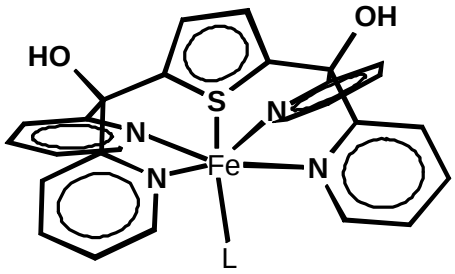


Abb. 17: *Struktur des Eisenkomplexes* ***4b****. Im Festkörper steht L für thf, in Lösung für Acetonitril.*

Ein Vergleich mit den Bindungsabständen im Enzym Cytochrom P450 zeigt, daß das Schwefelatom dort ebenfalls einen Bindungsabstand von 2.3 Å zum Eisenzentrum zeigt.[41] Eine hämbasierende Modellverbindung von P450 liefert Bindungsabstände von Fe-S = 2.20 Å und Fe-N = 2.00 Å.[38]

Es kann hier erstmals der Nachweis einer Fe-S-Bindung erbracht werden. Der Ligand koordiniert damit anders als beim Kupferkomplex **3b** fünfzähnig an das Eisen und zeigt somit

die erwartete Struktur (**Abb. 17**). Darüber hinaus zeigt sich, daß die Struktur des Komplexes auch in Lösung bestehen bleibt und sich nur an der sechsten Koordinationsstelle von der des Festkörpers unterscheidet. Anhand der Bindungsabstände eines hämbasierenden P450-Modells läßt sich zeigen, daß die Bindungsverhältnisse mit bhmpt gut simuliert werden können. Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von **4b** und damit seine Eignung als funktionelles Modell für P450 wird in **Kapitel III** diskutiert

2.2.4 Nickel

Durch Reaktion von dunkelgrünem, diamagnetischem $NiCl_2(PPh_3)_2$ mit bhmpt erhält man eine hellgrüne, paramagnetische Verbindung der Zusammensetzung $Ni(bhmpt)Cl_2 \cdot 3H_2O$ (**5**). Der Komplex ist luftstabil und gut wasserlöslich. Das in Wasser aufgenommene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei schwache Banden im Bereich zwischen 600 und 760 nm mit Extinktionskoeffizienten von 24 $l \cdot mol^{1} \cdot cm^{-1}$ und 14 $l \cdot mol^{1} \cdot cm^{-1}$. Die Spektren haben den typischen Habitus oktaedrisch koordinierter Nickel(II)-Stickstoffkomplexe. Ein Vergleich mit dem literaturbekannten Trisbipyridylnickel(II)-Komplex zeigt ebenfalls zwei Banden zwischen 520 und 790 nm mit Extinktionskoeffizienten von 12 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ und 7 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.[42]

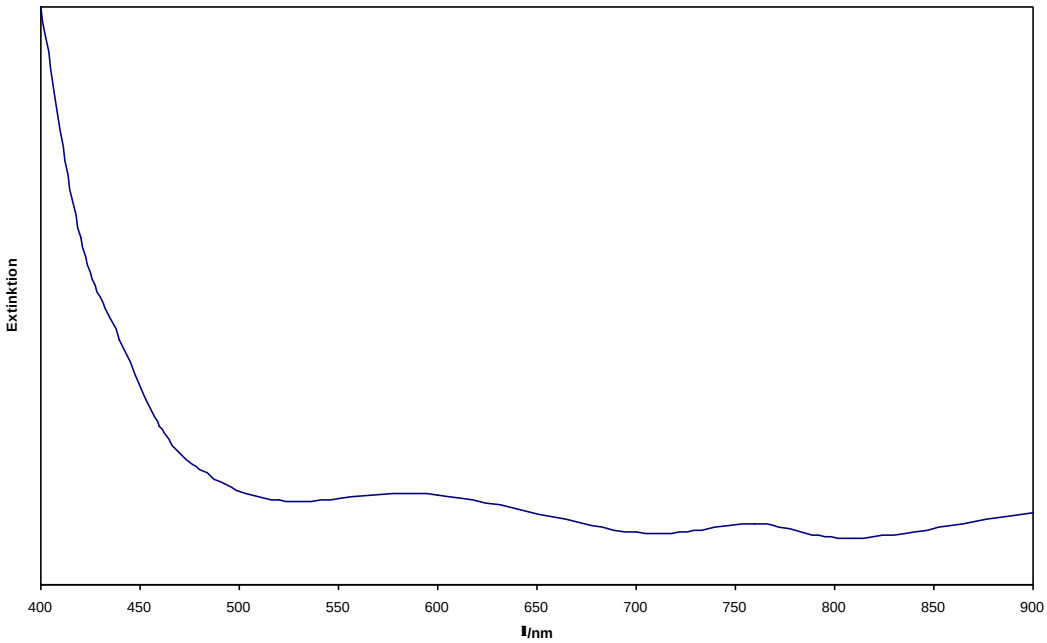


Abb. 18: *UV/VIS-Spektrum von **5***

Die Banden im Elektronenspektrum von **5** lassen sich somit Übergängen zuordnen, die aus einem Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie resultieren. Die energetisch niedrigste Bande ν_1 entspricht dem Übergang $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, die Bande ν_2 bei höherer Energie dem Übergang $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$.

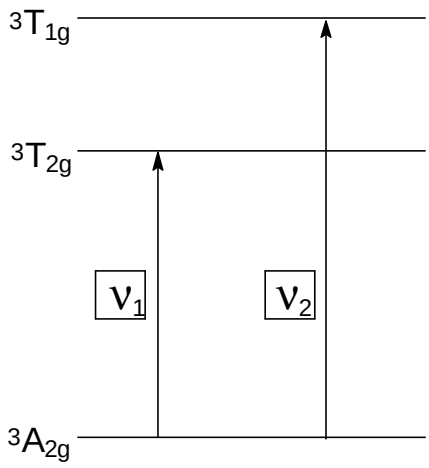


Abb. 19: *Aufspaltung der Energielevel der d-Orbitale*

Wie bei sämtlichen zuvor beschriebenen Komplexen zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren sehr breite Resonanzlinien und lassen somit auf Paramagnetismus schließen. Eine Messung der magnetischen Suszeptibilität des Komplexes **5** in Lösung nach der Methode von *EVANS* ergibt ein magnetisches Moment von μ_{eff} = 3.50 [B.M.].[43, 44] Dieser Wert liegt beträchtlich über dem, der nach der *spin-only*-Näherung für ein $3d^8$-Ion von μ_{eff} = 2.83 [B.M.] zu erwarten wäre. Hierbei wird allerdings nicht berücksichtigt, daß sich das magnetische Moment aus Spin-und Bahndrehimpuls gleichermaßen zusammensetzt. Somit ist der Wert stets höher als der nach der *spin-only*-Näherung ermittelte. Der Beitrag des Bahnmoments zum Gesamtmoment kann für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe zu magnetischen Momenten zwischen 3.2 bis 4.0 [B.M.] führen.[45] Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen der vermuteten Koordinationsgeometrie liefert der Vergleich mit der Literatur: Der über Stickstoff koordinierende, oktaedrische Tris-*ortho*-phenanthrolinnickel(II)-Komplex ergibt ein magnetisches Moment von μ_{eff} = 3.52 [B.M.] und stimmt somit gut mit dem für **5** gefundenen Wert überein.[46]

Eine Leitfähigkeitsmessung von **5** in dmso ergibt einen Wert von Λ_{eq} = 99.4 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ und liegt damit weit über den in der Literatur beschriebenen 50 – 70 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ für 1:1-Elektrolyte, so daß von einem 2:1-Elektrolyten ausgegangen werden kann (3:1-Elektrolyte werden in dmso bei einer Equivalentleitfähigkeit von >100 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ angesiedelt).[34]

Betrachtet man allerdings auch hier die Spektren, die durch Elektrospray Massenspektroskopie in Wasser erhalten werden können, so wird ähnlich wie im Falle des Eisenkomplexes **4b** das Auftreten sowohl der monomeren Spezies $[Ni(bhmpt)Cl]^+$ als auch

das der dimeren Spezies $[Ni_2(bhmpt)_2]^{4+}$ detektiert. Demnach scheint es sich auch hier um ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies zu handeln.
Der Komplex **5** erhält besondere Bedeutung durch seine Fähigkeit die Hydroformylierung von 1-Hexen zu Heptanal zu katalysieren, worauf in **Kapitel III** näher eingegangen wird.

2.2.5 Weitere Metallkomplexe mit bhmpt

Neben Kupfer, Eisen und Nickel wurden auch die weiteren, in **Abb. 11** hervorgehobenen Metalle im Hinblick auf ihre Komplexierungseigenschaften mit bhmpt untersucht. In allen Fällen zeigt sich, daß die durch **Gleichung 1** beschriebene Reaktion die entsprechenden Komplexe in guten Ausbeuten liefert.

Tab. 4: *Weitere Übergangsmetallkomplexe mit bhmpt*

Verbindung	Bezeichnung	Farbe
$[Cr(bhmpt)(thf)]Cl_3 \cdot 4H_2O$	**6**	grün
$[Mn(bhmpt)](O_2CCH_3)_3 \cdot H_2O$	**7**	braun
$[Co(Br)(bhmpt)](CoBr_4)_{1/2}$	**8**	hellblau
$[Zn(bhmpt)][ZnCl_4] \cdot 3H_2O$	**9**	farblos
$[Cd(bhmpt)](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	**10**	farblos

Da es sich bei den Komplexen **3 – 8** durchweg um paramagnetische Verbindung handelte, wurden die Komplexe von Zink und Cadmium, **9** und **10** dargestellt, deren gute Spektroskopierbarkeit weitere Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Koordinationsgeometrie liefern soll. Aufgrund der schlechten Löslichkeit beider Verbindungen in den meisten Lösungsmitteln, mußten die NMR-Untersuchungen in dmso-d^6 durchgeführt werden.
Für den Cadmiumkomplex läßt sich kaum eine nennenswerte Veränderung der chemischen Verschiebungen gegenüber dem freien Liganden feststellen. Die Aufspaltung der aromatische Signale durch $^4J_{HH}$-Kopplung im Ring ist im Komplex nur noch schwach zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind die Signale im Spektrum des Zinkkomplexes um ca. 0.4 ppm gegenüber dem des freien Liganden verschoben. Es kann davon ausgegangen werden, daß aufgrund der vergleichsweise hohen Konzentration des koordinierenden Lösungsmittels dmso, dieses erfolgreich um die Koordinationsstellen am Metall konkurriert, so daß die Spektren nur die

Signale des freien Liganden zeigen. Die Oxophilie dieser Metallionen ist offenbar so groß, daß der Chelateffekt des Liganden zugunsten einer Koordination durch das Lösungsmittel aufgegeben wird.

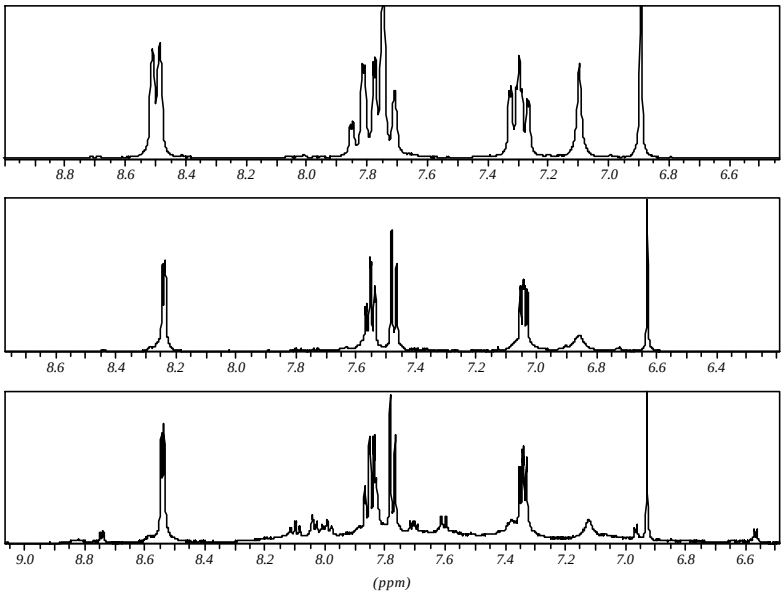


Abb. 20: *Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von bhmpt (oben), seinem Cadmiumkomplex (Mitte) und dem entsprechenden Zn-Komplex (unten)*

Im FAB-Massenspektrum findet sich für den Cadmiumkomplex **10** das Fragment $[Cd(bhmpt)(NO_3)]^+$ bei 626 Masseneinheiten mit einer Intensität von 13.2 % wieder. Im äußerst signalarmen FAB-Massenspektrum von **9** findet sich das Fragment $[Zn(bhmpt)]^{2+}$ bei 518 Masseneinheiten mit einer Intensität von 1 %.

In den IR-Spektren der Feststoffe lassen sich die gleichen Tendenzen feststellen, wie sie für die Eisenkomplexe diskutiert wurden. Die Deformationsschwingungen des Pyridins steigen auf $\delta_{C=C}$ = 640 cm^{-1} und $\delta_{C=C\ (out\text{-}of\text{-}plane)}$ = 409 cm^{-1} an. Demzufolge werden alle hier verwendeten Metalle von bhmpt koordiniert.
Die vermutlich auf das Thiophen zurückzuführende Valenzschwingung zeigt ebenfalls einen Anstieg auf $\nu_{C=C}$ = 1599 cm^{-1}. Insgesamt lassen sich diese Verschiebungen bei allen dargestellten Komplexen beobachten, was in **Tab. 5** dokumentiert ist.

Tab. 5: *Ausgewählte Schwingungsfrequenzen der Komplexe (aufgenommen in KBr)*

	$\nu_{C=C}$ (Thiophen)/cm^{-1}	$\delta_{C=C}$ (Pyridin)/cm^{-1}	$\delta_{C=C(oop)}$ (Pyridin)/cm^{-1}
bhmpt	1590	627	402
3b	1602	667	435
4b	1602	653	418
5	1603	647	427
6	1604	670	424
7	1602	664	405
8	1601	643	417
9	1602	643	415
10	1599	640	409

Betrachtet man allerdings die Schwingungsfrequenzen von **3b**, so wird deutlich, daß sich auch bei dieser Verbindung eine Bande für das Thiophensignal in der gleichen Größenordnung wie für alle anderen dargestellten Komplexe findet. Da für **3b** durch die Festkörperstruktur nachgewiesen wurde, daß Thiophen nicht an der Koordination beteiligt ist, läßt eine Bande um 1600 cm^{-1} nicht auf eine Schwefelkoordination schließen. Einzig für den Eisenkomplex **4b** kann eine Fe-S-Bindung sicher nachgewiesen werden. Damit ist dieser Komplex als einziges bislang bekanntes, strukturelles Modell für Cytochrom P450 anzusehen, das mit einem einfach aufgebautem, nichthämbasiereden Liganden realisiert werden konnte.

Besonders der Vergleich mit dem Kupferkomplex **3b** zeigt, daß bhmpt auch andere Koordinationsgeometrien stabilisieren kann und somit flexibel auf das ihm angebotene Metall reagiert. Diese Flexibilität könnte sich vorteilhaft auf die Stabilisierung von Intermediaten in katalytische Kreisläufen auswirken, was in **Kapitel III** untersucht werden soll.

3. Weitere fünfzähnige Ligandsysteme

Um den oben vorgestellten Liganden besser in seinen Fähigkeiten einordnen zu können, wurden weitere fünfzähnige Systeme entwickelt. Als Mindestanforderung an diese Verbindungen wurde wiederum die Verknüpfung von vier Stickstoffdonorzentren mit einem zentralen Schwefelatom gestellt. Die Länge und Art des Verknüpfungspunkts hat Einfluß auf die Geometrie des Koordinationspolyeders und ist deshalb auch im Hinblick auf Verwendung der Komplexe in der Katalyse von Bedeutung.

3.1 Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda) (11)

Durch Reaktion von Säurechloriden mit sekundären Aminen in Gegenwart einer geeigneten Base (i.d.R. Pyridin) kommt man auf einfache Weise zu den entsprechenden Säureamiden.[47] Verwendet man Bis-2-pyridylamin als Stickstoffkomponente und das Säurechlorid der 2,5-Thiophendicarbonsäure in Dioxan, so erhält man direkt den gewünschten Liganden. Der Zusatz einer Base ist nicht nötig, da der Ligand genügend basisch ist, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Der als Hydrochlorid anfallende Ligand wird durch mehrstündiges Rühren mit Triethylamin gereinigt.

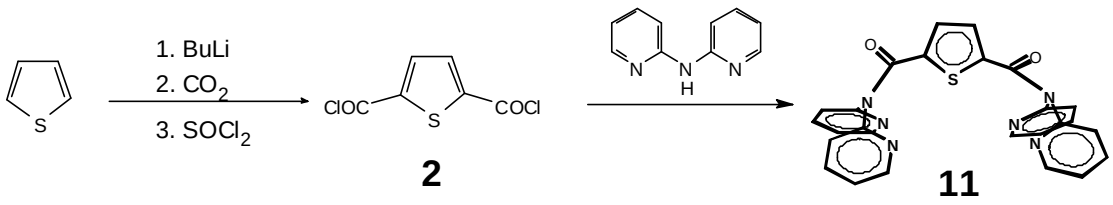
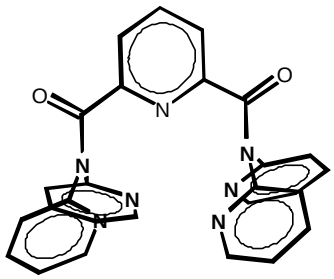


Abb. 21: *Synthese von tbda (**11**)*

In analoger Weise läßt sich auch das entsprechende Derivat von 2,6-Pyridindicarbonsäure darstellen, welches in Zusammenarbeit mit *HAPP* entstand.[31]



Auch hier erhält man auf einfachem Wege den fünfzähnigen Liganden 2,6-Pyridindicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (**12**, bapp; Nomenklatur nach *HAPP*[31]) in guten Ausbeuten. Mit diesem Ligand soll der Unterschied zwischen den dirigierenden Effekten von Pyridin und Thiophen bei axialer Koordination deutlich gemacht werden.

3.1.1 Eigenschaften von tbda (11)

Der Ligand ist ein weißer Feststoff und unbegrenzt lange an Luft stabil. Die Verbindung ist gut in organischen Lösungsmitteln wie thf, Dichlormethan, Chloroform und Methanol löslich. Bei Einwirkung starker Säure zersetzt sich der Ligand, wie es für ein Säureamid zu erwarten ist.

Der Habitus des ^{1}H-NMR-Spektrum entspricht dem von bhmpt.

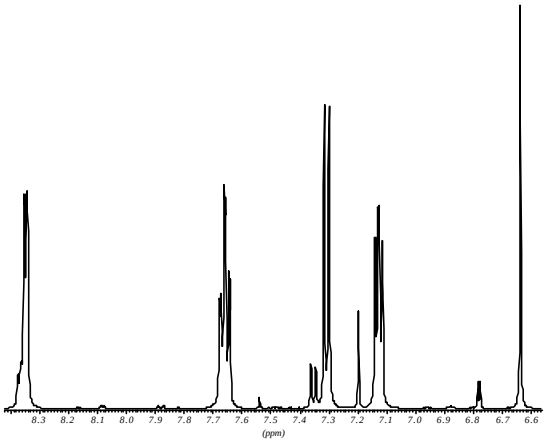


Abb. 22: *^{1}H-NMR-Spektrum von tbda (das Signal bei 7.2 ppm stammt von unvollständig deuteriertem $CDCl_3$)*

Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen des Pyridinrings verläuft wieder über das entsprechende ^{1}H,^{1}H-COSY-Spektrum.

Mit den ermittelten Korrelationen der ^{1}H,^{1}H-COSY- und ^{13}C,^{1}H-COSY-Spektren ergeben sich Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 8.5 ppm für das Dublett des *ortho*-ständigen Protons a (bezogen auf die Bezeichnung in **Abb. 23**), 7.1 ppm für das Triplett des Protons b, ein weiteres Triplett bei 7.6 ppm für Proton c und ein Dublett bei 7.3 ppm.

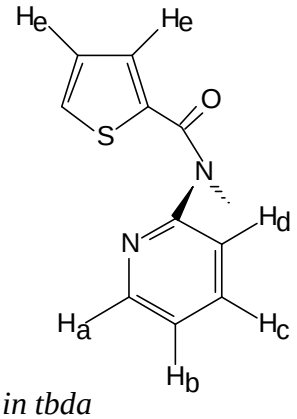


Abb. 23: *Zuordnung der Protonen in tbda*

Das ^{13}C-NMR-Spektrums zeigt Resonanzen bei 149.5 ppm für das an H_a gebundene Kohlenstoffatom, 138.6 für das an H_c gebundene und 132.0 ppm für die an den aromatischen Protonen des Thiophenrings gebundenen Kohlenstoffatome. Die Verschiebungen der Signale der an H_b und H_d sitzenden C-Atome liegen mit 122.9 und 122.7 ppm so nahe beieinander, daß sie nicht unterscheidbar sind. Für das tertiäre Kohlenstoffatom des Pyridinrings ergibt sich eine Verschiebung von 143.3 ppm, für das des Thiophenrings eine Verschiebung von 155.0 ppm, während das Kohlenstoffatom der Ketogruppe mit 163.5 ppm erwartungsgemäß bei tiefstem Feld auftritt.

Im EI-Massenspektrum lassen sich mit Signalen bei 478 und 280 Masseneinheiten die Fragmente $[tbda]^+$ mit 13.4 % und $[tbda - (C_5H_4N)_2C(O)]^+$ mit einer relativen Intensität von 100 % identifizieren.

3.1.2 Die Kristallstruktur von tbda (11)

Aus einer Lösung von **11** in wäßrigem dmso konnten durch Verdunstungskristallisation aus der Lösung Kristalle gewonnen werden, deren Qualität den Ansprüchen einer Röntgenstrukturanalyse genügte. Damit konnte der anhand spektroskopischer Daten postulierte Aufbau des Liganden verifiziert werden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 8.947(4) Å, b = 10.623(4) Å und c = 13.008(5) Å, sowie den Winkeln α = 96.39(3)°, β = 102.14(3)° und γ = 107.13(3)°.
Die Konformation des Liganden ist durch die Packung im Kristall bedingt.

Bislang sind keine artverwandten Thiophenderivate bekannt.

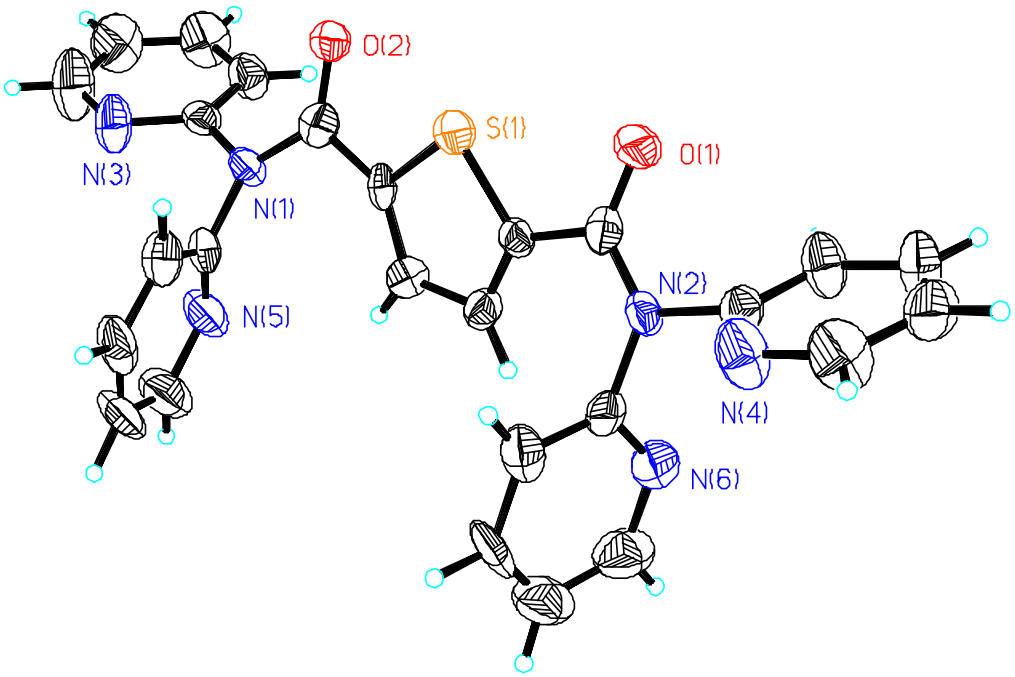


Abb. 24: *Kristallstruktur von* ***11***

3.1.3 Darstellung der Metallkomplexe von tbda

Analog zu den Komplexen von bhmpt bilden sich auch durch Zugabe der entsprechenden Metallsalze zu einer Lösung von tbda in thf schwerlösliche Verbindungen. Während diese jedoch bei bhmpt zu leicht identifizierbaren Komplexen führen, gestaltet sich bei diesem Liganden die Identifikation der Niederschläge als schwieriger.
Insbesondere die im Rahmen dieser Arbeit interessanten Eisenkomplexe mit tbda lassen sich nur unzureichend identifizieren. So liefert die Zugabe von Eisen(II)perchlorat zu einer Lösung von tbda in thf einen gelben Feststoff (**13b**), der ähnlich dem Eisenkomplex von bhmpt (**4b**) nur in dmso und Acetonitril löslich ist. Eine massenspektroskopische Messung zeigt im FAB-Spektrum nur Signale des Liganden. Durch eine Elementaranalyse läßt sich eine Zusammensetzung ermitteln, die auf einen zweikernigen Komplex hindeutet.
Dieser Trend wird auch für die anderen Metallkomplexe mit tbda deutlich. Die Komplexe von Cobalt (**13c**), Nickel (**13d**) und Zink (**13e**) zeigen allesamt das Vorliegen von zwei Metallkernen im Komplex. Dies könnte nun sowohl durch das Vorliegen komplexer Anionen als auch durch eine größere Präferenz des Liganden bidentat an das Metallzentrum zu

koordinieren, gedeutet werden. Während ersteres im Falle von $[NiCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$ und $[ZnCl_4]^{2-}$ noch wahrscheinlich erscheint, läßt sich dies für ein potentielles Anion $[Fe(ClO_4)_4]^{2-}$ eher ausschließen. Einzig mit dem Mangan-Komplex von tbda (**13a**) scheint ein einkerniger Komplex vorzuliegen.

Die IR-Spektren der Komplexe ähneln denen von bhmpt. Die Deformationsschwingungen des Pyridins liegen im Liganden bei $\delta_{C=C(in\ plane)} = 591\ cm^{-1}$ und $\delta_{C=C(out\ of\ plane)} = 411\ cm^{-1}$. In den entsprechenden Komplexen von Eisen, Nickel, Cobalt und Zink sind diese Banden deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Demnach kann auch hier von Koordination des Liganden an die Metallionen gesprochen werden.

Tab. 6: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen der Komplexe von tbda

Komplex	$\mathbf{d_{C=C}(plane)/cm^{-1}}$	$\mathbf{d_{C=C}\ (out\ of\ plane)/cm^{-1}}$
13b	641	432
13c	642	425
13d	606	438
13e	606	428

Für eine Beteiligung des Thiophenschwefels an der Koordination läßt sich jedoch keine sichere Aussage machen. So sind im Bereich von 1600 cm^{-1} keine Banden erkennbar, die einen Hinweis auf das Vorliegen einer Metall-Schwefel-Bindung geben.
Von den dargestellten Komplexen konnte wiederum nur der Zinkkomplex **13e** NMR-spektroskopisch untersucht werden.

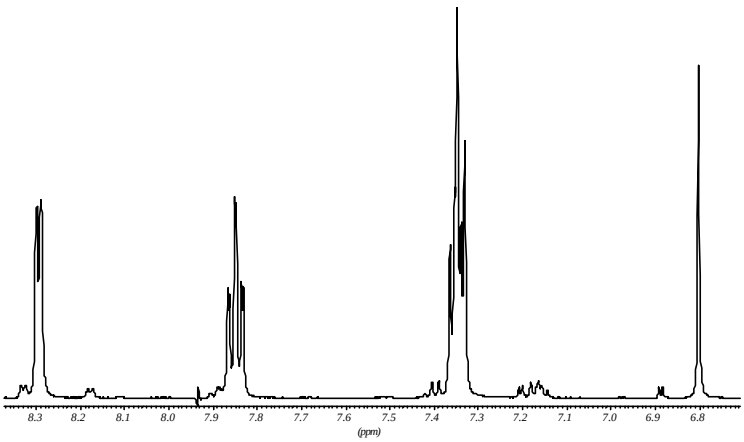


Abb. 25: *^{1}H-NMR-Spektrum von* ***13e***

Auch hier lassen sich gegenüber dem freien Liganden keine wesentlichen Verschiebungen der Resonanzfrequenzen feststellen, so daß sich das gleiche Problem wie beim analogen Komplex **9** stellt und über die Koordinationsgeometrie weiterhin keine Aussagen gemacht werden kann.

Der Eisenkomplex von bapp ist unter [31] dokumentiert.

3.2 Darstellung von 2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphin]thiophen (bppt) (16)

Eine weitere Alternative zur Verknüpfung der Donorzentren, sowie die Einführung einer neuen spektroskopischen Sonde liefert die Phosphanchemie. Analog zur Synthese von bhmpt läßt sich der entsprechende Phosphanligand auf zwei verschiedenen Wegen darstellen (**Abb. 26**), wobei die Synthese über Bis(2-pyridyl)phosphan-Derivate an Arbeiten von *SCHULTE* angelehnt ist.[31, 48]

Ein wesentlicher Schwachpunkt beider Syntheserouten ist die Tatsache, daß sie über die Verwendung von *o*-Lithiumpyridin laufen, was die unter **Kapitel 2** angesprochenen Probleme nach sich zieht.

2,5-Bis[bis(diethylaminophosphin)]thiophen (**14**) läßt sich einfach durch Reaktion von dilithiiertem Thiophen mit Bis(diethylamino)chlorphosphin gewinnen. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung aus **14** in Toluol und anschließendem Abfiltrieren des Hydrochlorids von Diethylamin erhält man Bis(dichlorphosphan)thiophen (**15**) nahezu quantitativ, was anhand des Verschwindens des ^{31}P-Signals von **14** im ^{31}P{^{1}H}-NMR beobachtet werden kann. Die Umsetzung von *o*-Lithiumpyridin mit **15** liefert schließlich das gewünschte Produkt **16**, welches allerdings nur in geringen Ausbeuten (5-10%) anfällt.

Der Weg über Bis(2-pyridyl)phosphin-Derivate erscheint weitaus flexibler. Bis(2-pyridyl)ethoxyphosphin **18** dürfte mit jeder ihm angebotenen metallierten Spezies in einer S_N2-Reaktion reagieren, was Zugang zu einer großen Palette an möglichen Liganden bietet. Während jedoch die Umsetzung von Bis(2-pyridyl)diethylaminophosphin **17** quantitativ durch Rühren in Ethanol zu **18** führt, zeigt sich auch hier wieder die Metallierung von *o*-Brompyridin als limitierender Faktor der Synthese.

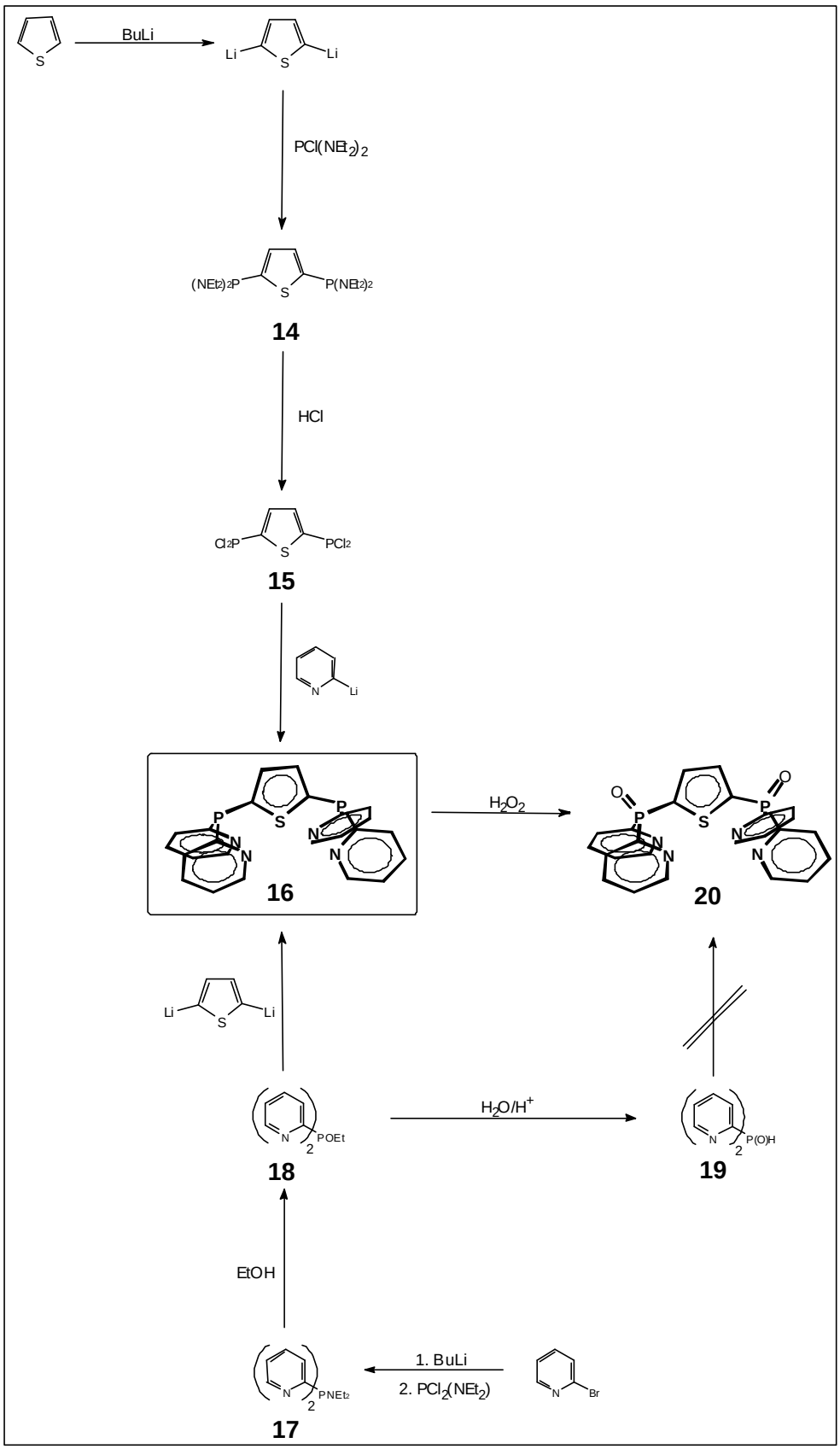


Abb. 26: *Synthesewege zur Darstellung von* ***16***

HAPP konnte zeigen, daß bei der Synthese von **17** das Alkylierungsprodukt Bis(2-pyridyl)butylphosphan in großen Mengen anfällt und auch destillativ nicht von **17** getrennt werden konnte.[31] Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der Mesomerie der Phosphor-Stickstoff-Bindung, welche die Ladungsdichte am Phosphor derart erhöht, daß Elektrophile leicht angreifen können (**Abb. 27**).[49]

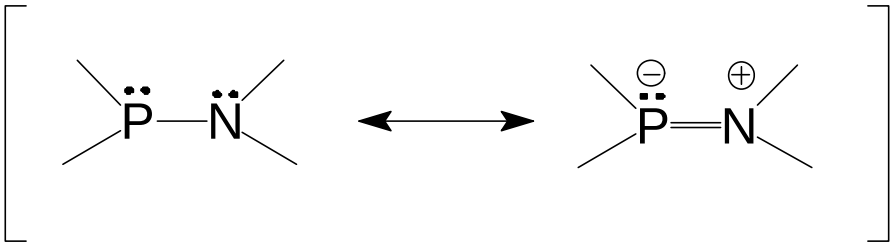
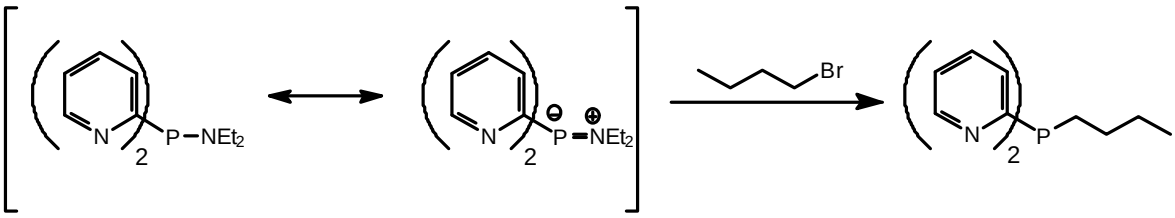


Abb. 27: *Mesomerie der Phosphor-Stickstoff-Bindung*

Unter dieser Annahme läßt sich die Bildung von Bis(2-pyridyl)butylphosphan leicht verstehen:



Zwar verhält sich das alkylierte Produkt gegenüber den Folgeschritten inert und läßt sich im weiteren Verlauf der Synthese abtrennen, jedoch zeigt sich diese Nebenreaktion dafür verantwortlich, daß auch die Gesamtausbeute dieses Syntheseweges unter 10% beträgt.

3.2.1 Eigenschaften von bppt (16)

Der Ligand kann als goldfarbener, mikrokristalliner Feststoff gewonnen werden. An Luft zeigt sich die Verbindung stark hygroskopisch. Unter Stickstoff kann der Ligand allerdings beliebig lange gelagert werden.
Bppt ist in fast allen gängigen Lösungsmitteln wie halogenierten Kohlenwasserstoffen, thf und Methanol löslich.
Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt erneut den Habitus von *ortho*-substituiertem Pyridin. Durch Kopplung mit Phosphor sind die Thiophenprotonen zum Dublett, sowie das *ortho*-Proton des

Pyridins zum Multiplett aufgespalten. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR Spektrum erscheint das Signal für die beiden Phosphoratome als Singulett bei –17 ppm.

Im EI-Massenspektrum lassen sich Fragmente des Liganden bei 349 Masseneinheiten als $[M - P(py)]^+$ mit einer relativen Intensität von 18 % und der Basispeak bei 269 Masseneinheiten als $[M - P(py)_2]^+$ identifizieren.

3.2.2 Darstellung eines Eisenkomplexes von bppt

Wie bei den vorhergehenden Komplexsynthesen fällt auch hier der Eisenkomplex von bppt **21** aus einer Lösung von Eisen(II)perchlorat Hexahydrat und bppt in thf gemäß **Gleichung 1** aus. Der tiefrote Komplex ist gut in halogenierten Lösungsmitteln und Methanol löslich. Allerdings läßt die Analytik auf einen Bisligandkomplex der Zusammensetzung $[Fe(bppt)_2](ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ schließen. Es ist erstaunlich, daß die Veränderung des Brückenatoms gegenüber bhmpt und tbda einen derart großen Einfluß auf die Geometrie des Komplexes nimmt. Da das IR-Spektrum von **21** keinen Hinweis auf die Beteiligung von Wasser oder Perchlorat an der Koordination liefert, scheint nur folgende Komplexgeometrie möglich:

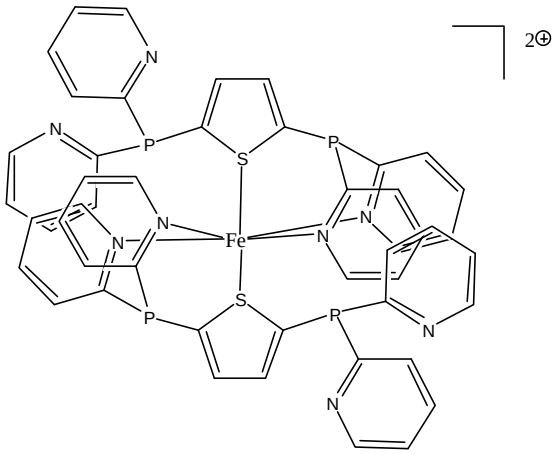
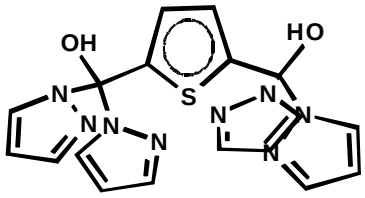


Abb. 28: *Postulierte Struktur des Komplexes **21***

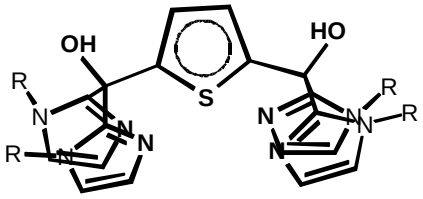
Allerdings kann auch hier kein stichhaltiger Beweis für eine Beteiligung des Thiophenschwefels an der Koordination erbracht werden.

3.3 Darstellung nicht-pyridinbasierender Liganden

Neben der Variation des axialen Donoratoms, sowie der Brückenatome lassen sich auch die Donorzentren in der equatorialen Koordinationsebene variieren. Dabei wurde auch wieder auf die Verwendung von Stickstoffheterocyclen zurückgegriffen. In der Synthese von Biomimetika, insbesondere der Darstellung von Analoga des Enzyms Carboanhydrase (CA), finden vorwiegend Derivate von Pyrazol und Imidazol ihre Anwendung. Demzufolge sollen auch hier die folgenden fünfzähnigen Liganden mit diesen Stickstoffdonoren dargestellt werden:



22



23

3.3.1 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-pyrazolyl)]thiophen (22)

Pyrazolylderivate haben große Bedeutung durch die Einführung des tripodalen Liganden Trispyrazolylborat (Tp) erlangt.[50] Diese dreizähnigen N-Chelatliganden konnten aufgrund ihrer Bauweise die Koordinationsgeometrie verschiedener Enzyme simulieren.[51] Besondere Bedeutung haben sie bei der Darstellung von Carboanhydrase(CA)-Analoga, sowie der Simulation der Enzymaktivität erlangt.[52] Mittlerweile finden die weniger hydrolyselabilen Trispyrazolylmethane mehr und mehr Anwendung bei der Synthese CA-mimetischer Verbindungen.[53]
Es sind jedoch bislang keine fünfzähnigen Liganden der hier gewünschten Bauart bekannt.

Entsprechend der Darstellung von bhmpt (vgl. **Abb. 6**) wird die Synthese von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(N-pyrazolyl)]thiophen (im folgenden mit bhm*pz*t abgekürzt) auch ausgehend vom entsprechenden Bispyrazolylmethanon und anschließender Umsetzung mit dilithiiertem Thiophen verfolgt (**Abb. 29**). Bis(pyrazol-1-yl)methanon ist nach *CANTY et. al.* leicht in einer "Eintopfreaktion" zugänglich.[54] Hierzu wird Pyrazol mit Triethylamin und Phosgen in Diethylether versetzt und das gewünschte Produkt aus Hexan umkristallisiert. Die

Reaktion dieses Ketons mit lithiiertem Thiophen sollte nun zum fünfzähnigen Liganden bhm*pz*t führen.

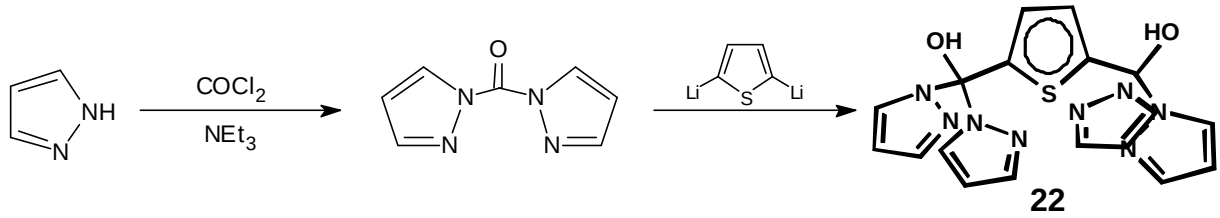


Abb. 29: *Syntheseweg zur Darstellung von bhmpzt*

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des als beige-weissem Pulver anfallenden Produkt zeigt jedoch das Vorliegen eines Reaktionsgemisches an, aus dem der Ligand nicht zweifelsfrei isoliert werden konnte. Die vielen verschiedenen Signale im aromatischen Bereich geben Grund zur Annahme, daß Verbindungen entstanden sind, die ein bis vier Pyrazolringe enthalten.
Dies erscheint auf den ersten Blick verwunderlich, da zu erwarten gewesen wäre, daß eventuell durch unvollständige Lithiierung am Thiophenring eine Spezies entstehen kann, die nur zwei Pyrazolringe trägt. Betrachtet man jedoch den möglichen Übergangszustand der S_N2-ähnlich verlaufenden Reaktion wird deutlich, daß das Vorliegen der dianionischen Spezies leicht durch Verschiebung des freien Elektronenpaares am Sauerstoff zum tertiären Kohlenstoff hin, die Abspaltung eines Pyrazol- oder Thiophenringes induziert.

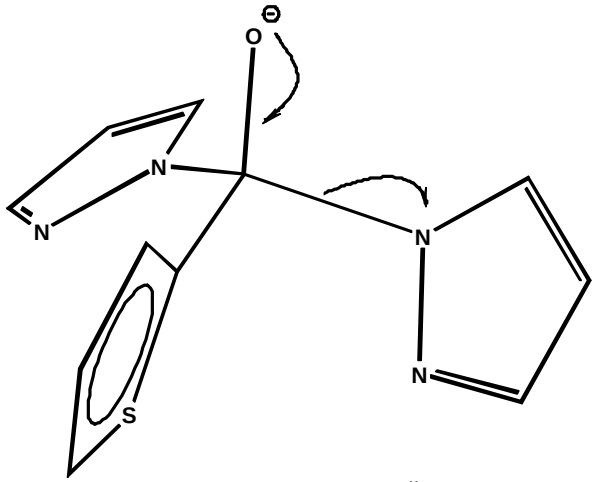


Abb. 30: *Vereinfacht dargestellte Sägebock-Projektion des Übergangszustandes bei der Synthese*

Diese, in **Abb. 30** angedeutete Nebenreaktion kann für nur einen oder für beide Alkoholatreste einmal ablaufen und Verbindungen liefern, die drei bzw. zwei Pyrazolringe enthalten. Es ist auch denkbar, daß der Thiophenring auf einer Seite abgespalten wird und bei

gleichzeitiger Abspaltung eines Pyrazolrests auf der anderen Seite zu einer Verbindung mit nur einem Pyrazolring führt.

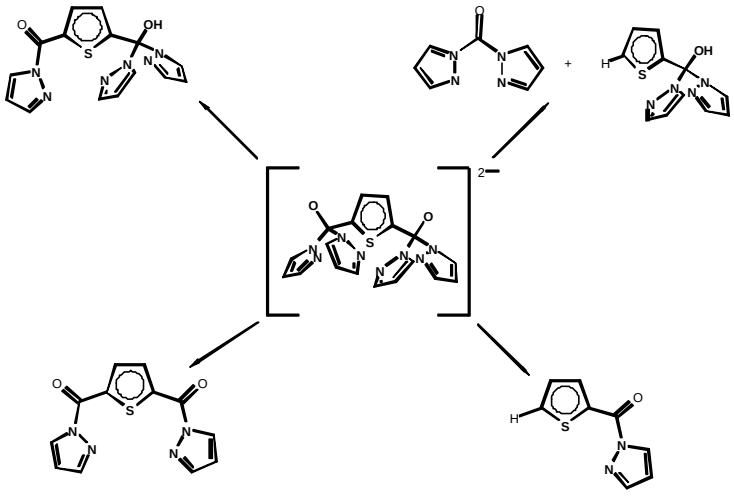
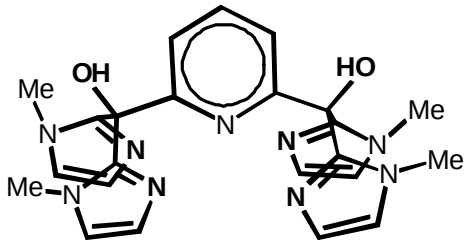
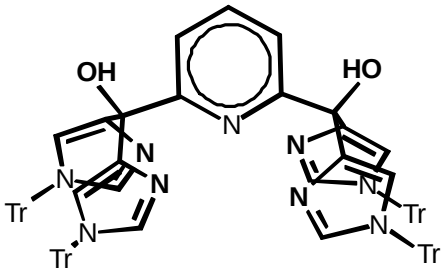


Abb. 31: *Mögliche Nebenprodukte der Synthese*

3.3.2 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(2-imidazoly)l]thiophen (23)

Neben Pyrazol ist die Verwendung von Imidazol die am häufigsten verwendete Stickstoffbase bei der Synthese von Enzymmimetika. Die besondere Bedeutung dieses Heterocyclus rührt vor allem daher, daß Imidazolringe der Aminosäure Histidin in vielen Fällen bei der Koordination von Metallen in Enzymen beteiligt sind.[55] Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Pyrazolylderivaten ist die Vielfalt an Verbindungen im Falle des Imidazols wesentlich reichhaltiger. So sind neben Trisimidazolylmethan-Derivaten[56] auch Trisimidazolylphosphine[57, 58] und –amine[59] bekannt, die ebenfalls als tripodale Liganden agieren. Weiterhin ist es hier bereits gelungen außer bi-, tri- und tetradentaten Verbindungen[60] wie im Falle der Pyrazole, die für diese Arbeit interessanten fünfzähnigen Liganden darzustellen. *TAGAKI*[60] und *COLLMANN*[61] konnten die *FERINGA*-analogen 2,6-substituierten Pyridin-Verbindungen von 2-N-Methylimidazol bzw. 4-N-Tritylimidazol synthetisieren:





3.3.2.1 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-ethoxymethyl-2-imidazoly)l]thiophen (bhmeit) (23a)

Auch hier lehnt sich die Synthese des Liganden an die von bhmpt an. Entsprechend einer Vorschrift von *BRESLOW* läßt sich N-Ethoxymethylimidazol darstellen.[56] Lithiierung an der 2-Position und anschließender Umsetzung mit Diethylcarbonat führt zu Bis-N-(ethoxymethyl)-2-imidazolylketon. Je nach Reaktionstemperatur kann bei der Reaktion auch das dreifach substituierte Produkt 1,1,2-Tris-N-(ethoxymethyl)-2-imidazolyl-1-hydroxyethan entstehen, welches sich aber durch Reaktionsführung bei –78 °C zurückdrängen läßt.[62] Trotz der Tatsache, daß die Lithiierung an der 2-Position bevorzugt ist, läßt sich im ^{1}H-NMR das entsprechende Bis-4-imidazolylketon, sowie die Kombination aus 2- und 4-Imidazol identifizieren. Diese Nebenprodukte müssen zunächst säulenchromatographisch abgetrennt werden, bevor die Umsetzung des erhaltenen Öles mit dilithiiertem Thiophen zum gewünschten Produkt 2,5-Bis[hydroxymethylbis(N-(ethoxymethyl)-2-imidazolyl)]thiophen (*bhmeit*) **23a** führt.

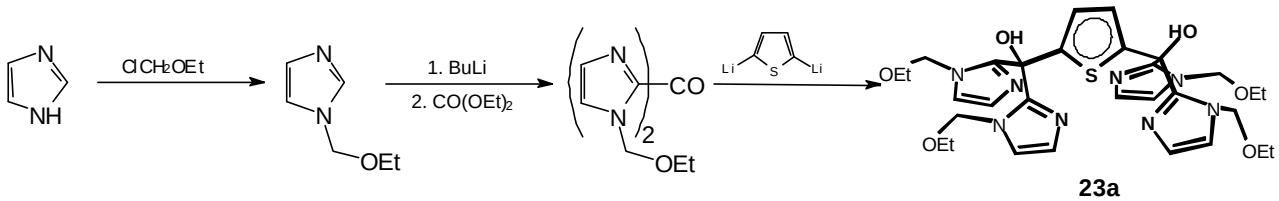


Abb. 32: *Darstellung des fünfzähnigen Liganden bhmeit*

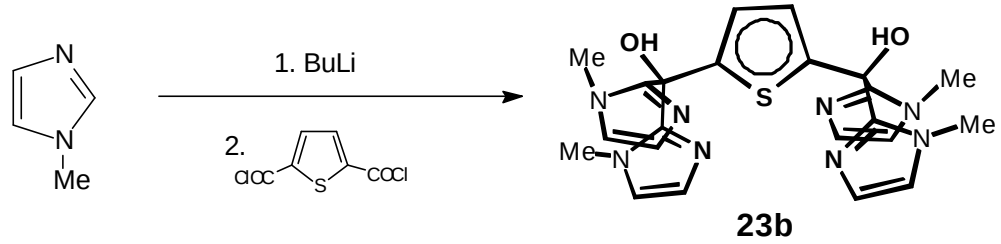
3.3.2.2 Eigenschaften von 23a

Der Ligand **23a** zeigt sich als oranges, hochviskoses Öl, das überraschenderweise nicht in halogenierten Kohlenwasserstoffen, dafür aber in Alkoholen und hervorragend in Wasser löslich ist.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Triplett und ein Quartett bei 1.15 und 3.56 ppm für die Ethoxygruppe, ein Singulett bei 5.77 ppm für die Methylenprotonen der N-Ethoxymethyl-Seitenarme sowie jeweils ein Singulett bei 7.06 ppm für das eine Imidazolproton, 7.30 ppm für das andere und zu überraschend tiefen Feld verschobene 7.76 ppm für die aromatischen Thiophenprotonen.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum lassen sich die Signale für die neun verschiedenen Kohlenstoffkerne der Verbindung identifizieren, wobei das Verschwinden des Carbonylkohlenstoffsignals aus Bis-N-(ethoxymethyl)-2-imidazolylketon zugunsten einer Resonanz bei 76.2 ppm für einen tertiären Alkohol das eindeutigste Indiz für das Vorliegen des Liganden ist.

Im FAB-Massenspektrum finden sich die verschiedensten Spaltprodukte durch Verlust ein oder mehrerer Ethoxymethylreste sowie Imidazolreste wieder. So kann ein Fragment bei 535 Masseneinheiten mit m/z = 25 % als $[M^+ - Et_3]^+$ identifiziert werden. Der Molpeak ist dagegen nicht detektierbar.

3.3.2.3 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-methyl-2-imidazoly)l]thiophen (bhmmit) (23b)

Bei dieser Reaktion soll der zweite Reaktionspfad der Synthese von bhmpt beschritten werden (vgl. **Abb. 6**): N-Methylimidazol wird gemäß einer Vorschrift von *BRESLOW*[56] an der 2-Position lithiiert und mit 2,5-Thiophendicarbonsäuredichlorid versetzt.



23b

Abb. 33: *Darstellung von bhmmit*

Der entstehende, braune Feststoff wird anschließend gründlich mit Aceton gewaschen bis ein hell-beiges Pulver zurückbleibt. Die Elementaranalyse läßt annehmen, daß hier das Dilithiumsalz von **23b** vorliegt.

3.3.2.4 Eigenschaften von 23b

Der Ligand **23b** zeigt sich als luftbeständige, in fast allen gängigen Lösungsmitteln lösliche Verbindung.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei 3.37 ppm ein Singulett für die Protonen der Methylgruppe, desweiteren ein Singulett bei 6.45 ppm für die Protonen des Thiophenrings und Singuletts bei 6.68 und 6.91 ppm für die Protonen des Imidazols.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist ebenfalls das Signal des tertiären Alkohols bei 76.2 ppm auf. Desweiteren sind die Signale für die aromatischen Thiophen- und Imidazol-Kohlenstoffatome im Bereich von 137.2 bis 122.5 ppm sichtbar. Für das Methylkohlenstoffatom ergibt sich ein Peak bei 14.3 ppm.

Im EI-Massenspektrum läßt sich ähnlich **23a** kein M^+-Peak detektieren, dafür aber eine Reihe verschiedener Fragmente, wie $[M^+ - (Im)_2]$ bei m/z = 300 Masseneinheiten mit einer relativen Intensität von 14 % und $[M^+ - (Im)_2CO]$ bei m/z = 272 und 27 %.

3.3.2.5 Darstellung der Metallkomplexe von 23a und 23b

Die Darstellung der Metallkomplexe der beiden Liganden ist problematisch. Die Synthese dieser Komplexe verlief analog bhmpt nach **Gleichung 1**. Nach Zugabe des Eisensalzes $Fe(ClO_4)_2$ zu einer Lösung aus **23a** in Methanol ändert sich zwar die Farbe nach tiefrot, jedoch läßt sich aus dem Reaktionsgemisch keine analysierbare Verbindung isolieren. Für den Liganden **23b** verhält es sich ähnlich: Nach Zugabe der Metallsalze zur Lösung des Liganden in thf fiel nach einigen Minuten ein flockiger Niederschlag aus. Auch hier liegt keine analysierbare Verbindung vor. Vermutlich führt die Zugabe von Metallsalzen zu einer Zersetzung des Liganden, so daß nicht mit Sicherheit geklärt werden kann, ob die gewünschte Verbindung entstanden ist.

4. Diskussion

Mit den hier vorgestellten Liganden konnte die Palette der potentiell fünfzähnigen Liganden bedeutend erweitert werden. Die aufgezeigten Synthesewege eröffnen weitreichende Möglichkeiten beim Ligandendesign solcher Verbindungen. Es zeigte sich jedoch auch, daß bereits kleinste Veränderungen im Aufbau des Liganden zu anderen Koordinationsgeometrien der Komplexe führen. So scheint es allein im Falle von bhmpt zu Komplexen der gewünschten Geometrie zu führen. Selbst bei diesen scheint es zu einem dynamischen Wechsel der Koordinationsgeometrie in Lösung zu kommen wie im Falle des Kupferkomplexes von bhmpt (**3b**) gezeigt werden konnte. Lediglich der Eisenkomplex 4b zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung die geforderte Struktur. Obwohl dieses Verhalten unbekannt für die als Vorbild dienenden Enzyme ist, kann ein solches, offensichtlich sehr labiles System intermediär freie Koordinationsstellen schaffen und wäre somit für die katalytische Anwendung geeignet.
Das Verhalten der dargestellten Metallkomplexe unter katalytischen Bedingungen und damit ihre Fähigkeit als Enzymmodell zu dienen, soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

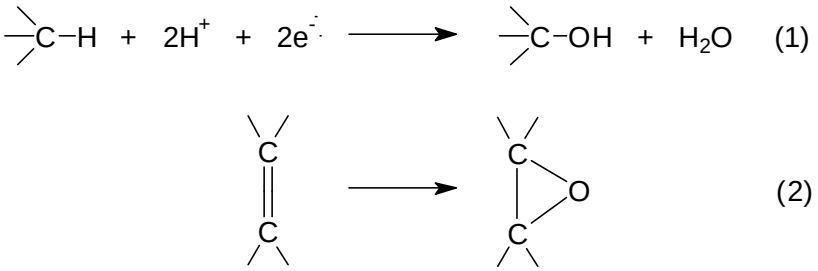
III. Anspruch und Wirklichkeit – die katalytische Aktivität der dargestellten Komplexe

1. Sauerstoffaktivierung und –übertragung durch Eisenkomplexe

1.1 Einleitung

Molekularer Sauerstoff spielt eine zentrale Rolle im lebenden Organismus. Dies hat nicht zuletzt mit den chemischen Besonderheiten zu tun, welche das Element auszeichnen: Einerseits ist Sauerstoff ein recht reaktionsträges Molekül, aufgrund der Tatsache, daß molekularer Sauerstoff im Gegensatz zu anderen stabilen Molekülverbindungen im Triplett-Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ vorliegt, so daß seine Reaktivität durch Spinverbote eingeschränkt ist, andererseits jedoch ein hohes Oxidationspotential besitzt. Letzteres führt, bei entsprechend hoher Aktivierungsenergie, zu einer schnellen Oxidation organischer Verbindungen unter gleichzeitiger Reduktion des Sauerstoffs. In der Natur laufen derartige Reaktionen permanent ab. Die hohe Aktivierungsenergie wird von natürlichen Katalysatoren, den Enzymen auf ein Mindestmaß abgesenkt.

Cytochrom P450 gehört zu den Monooxigenasen, d.h. es wird lediglich die Einführung eines Sauerstoffatoms in das Substrat katalysiert, während das andere zu Wasser reduziert wird. Die häufigsten Reaktionen, die von P450-Vertretern katalysiert werden, sind in der folgenden Übersicht dargestellt:



Die für diese Reaktionen benötigten Elektronen werden von NADPH oder NADH auf das entsprechende Cytochrom übertragen. Zur Simulation der Enzymaktivität durch Modellverbindungen werden in der Regel Oxidationsmittel eingesetzt, in denen der Sauerstoff bereits in reduzierter Form vorliegt (H_2O_2, *t*-BuOOH, PhIO, KO_2 etc.).
Für die Sauerstoffübertragung wird folgender Mechanismus angenommen:[2]

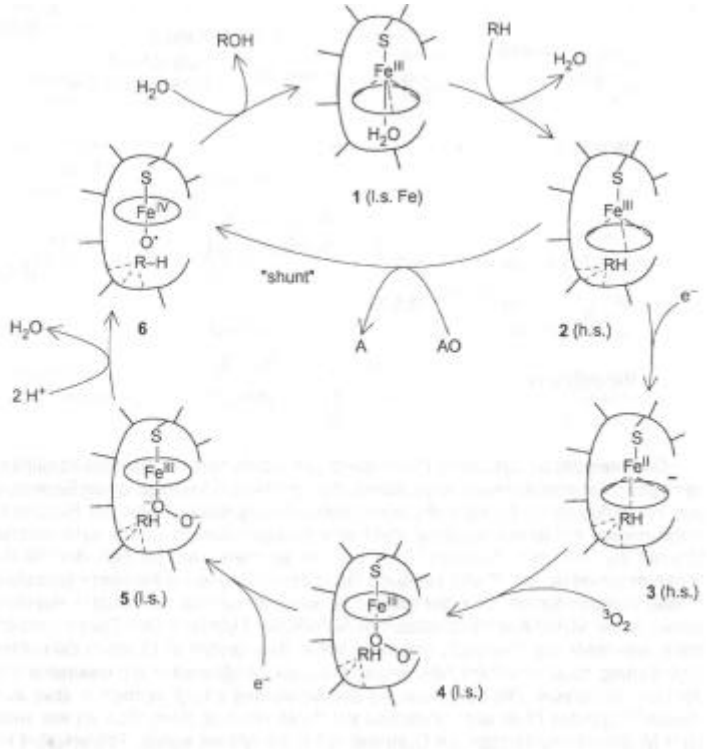


Abb. 34: *Katalysezyklus der Sauerstoffübertragung von Cytochrom P450*

Ausgehend von der Fe^{III}(ls)-Stufe **1** mit sechsfach koordiniertem Metall (Porphyrin, Cystein, Wasser) bewirkt Substratbindung in der Nähe der sechsten Koordinationsstelle des Häm-Systems einen Übergang zur fünffach koordinierten Fe^{III}(hs)-Form **2**. Von dieser Fe^{III}-Stufe kann durch externe starke Oxidationsmittel AO in einem "shunt pathway" die Vorstufe **6** des Produkt-liefernden hoch oxidierten Komplexes erhalten werden. Unter physiologischen Bedingungen erfolgt jedoch Einelektronen-Reduktion durch $FADH_2$ zu einem Fe^{II}(hs)-Komplex **3**, an den die Bindung des Triplett-Sauerstoffs erfolgt. Die low-spin Oxy-Form **4** mit der möglichen Oxidationsstufenverteilung $Fe^{III}/O_2^{\cdot-}$ geht nach einer erneuten Einelektronen-Reduktion in einen sehr labilen Fe^{III}(ls)/O_2^{2-}-Komplex **5** über, aus dem nach Protonierung und O-O-Bindungsspaltung Wasser abgeschieden wird. Der reaktive Komplex **6** reagiert mit dem Substrat unter radikalischer Sauerstoffübertragung zum oxygenierten Produkt und es bildet sich der Ausgangszustand des Katalysators zurück.

Unter den bislang bekannten P450-Modellen zeigen nur die wenigsten zufriedenstellende katalytische Aktivität. In der Regel werden C-H-Aktivierungsreaktionen, sowie Epoxidierungen untersucht. Systeme von *WOGGON*[63] sowie *HIGUCHI*[38] zeigen, daß ein axialer Schwefeldonor die Spaltung von Alkylhydroperoxiden wesentlich beschleunigt. Im *WOGGON*'schen Liganden konnte nur eine Sauerstoffübertragung auf den Liganden selber beobachtet werden.[64].

Die Art wie sich derartige Komplexe gegenüber Sauerstoff verhalten, ist von großer Bedeutung. In vielen Fällen wurde eine schnelle und irreversible Autoxidation mit O_2, in der Regel zu µ-oxo-Dimeren (Fe-O-Fe-überbrückte Bisporphyrinderivate) beobachtet.[7] Somit können diese Komplexe nicht am Katalysezyklus teilnehmen. *VALENTINE* et. al. konnten dennoch die Sauerstoffübertragung auf elektronenarme Olefine nachweisen. Allerdings handelt es sich bei den aktiven Komplexen um Eisenkomplexe mit vierzähnigen Liganden, die keine axiale Donorgruppe tragen.[7]

Ein wesentlicher Nachteil der vorgestellten katalytisch aktiven Monooxygenase-Modellen ist neben der aufwendigen Synthese der Liganden, die Verwendung teurer Oxidationsmittel wie Iodosylbenzol oder *tert*-Butylhydroperoxid. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgenden Katalyseversuche ausschließlich das kostengünstige Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle benutzt.

1.2 Untersuchung der Monooxygenaseaktivität der dargestellten Eisenkomplexe

Die in **Kapitel II** dargestellten Eisenkomplexe sind nur dann brauchbare Enzymmodelle, wenn sie außer einer dem natürlichen Vorbild ähnlichen Struktur vergleichbare Reaktionen wie das Enzym katalysieren.
Aus diesem Grund wurden folgende Epoxidierungsreaktionen an ausgewählten Substraten untersucht:

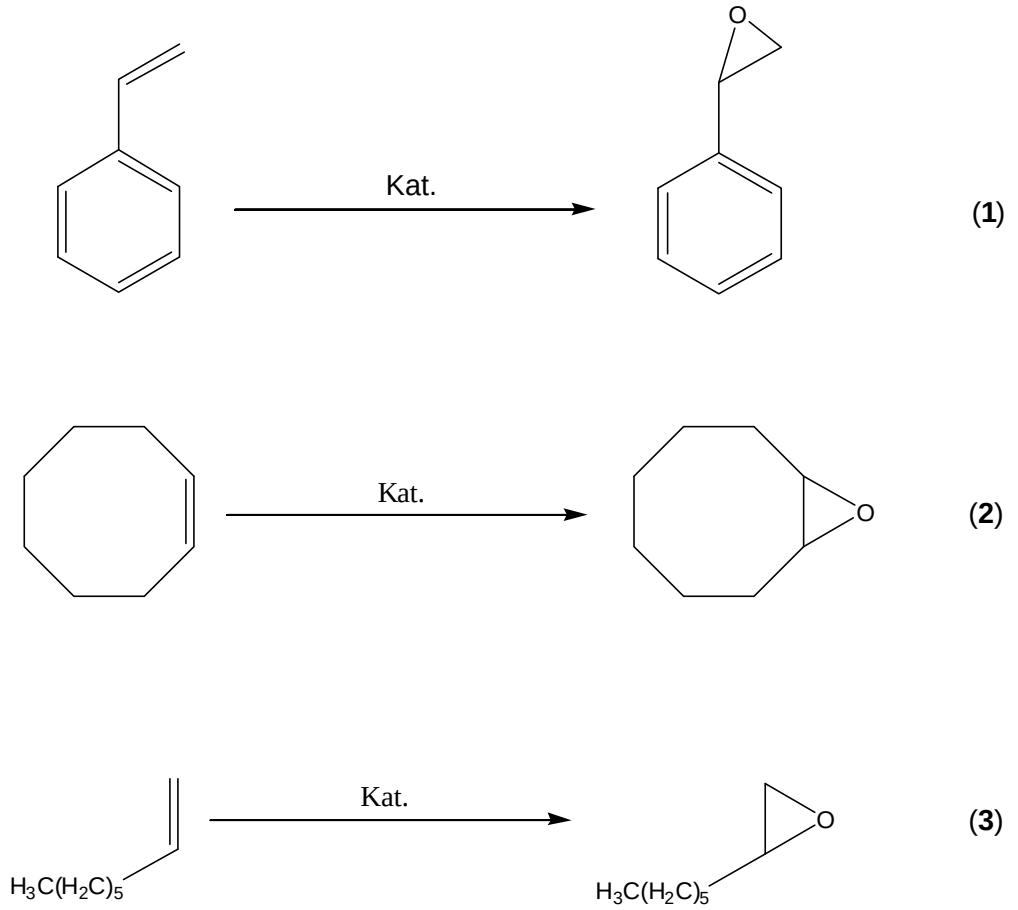


Abb. 35: *Substrate und mögliche Katalysereaktione*n

Sämtliche Katalysen wurden mit 0.01 mmol des jeweiligen Katalysators, 0.5 mmol des Substrats und 0.5 mmol des Oxidationsmittels bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Katalyseverlauf wird gaschromatographisch verfolgt und die entstandenen Produkte durch GC-MS-Messungen identifiziert.

1.2.1 Epoxidierung von Styrol

Styrol ist ein reaktives Olefin, welches sich in der Regel leicht epoxidieren läßt. Dennoch verlaufen die Reaktionen mit Wasserstoffperoxid und den hier verwendeten Katalysatoren ausgesprochen langsam. Dies wird im übrigen auch bei den weiteren Katalysen deutlich.

Als Katalysatoren wurden die Eisenkomplexe von bhmpt **4b-d**, der Eisenkomplex von tbda **13b** und Fe(bapp)$(ClO_4)_2$[31] verwendet. In Anlehnung an Reaktionen von *DINGWERTH*, der Mangan-Salen-Komplexe vom *JACOBSEN*-Typ als potente Epoxidierungskatalysatoren einsetzt[65], wurde auch der entsprechende Mangan-Komplex von bhmpt (**7**) als Katalysator verwendet.

Die Versuche zeigen ein überraschendes Ergebnis: nahezu alle verwendeten Eisenkomplexe zeigen kaum oder keine katalytische Aktivität. Die Komplexe der amidbasierenden Liganden tbda, teba und bapp liefern das entsprechende Oxidationsprodukt nur in Ausbeuten von ca. 10 – 15 %. Auch der Mangankomplex **7** konnte das Substrat nur mit unwesentlich höheren Ausbeuten umsetzen (20 % nach 4 Tagen).

Eisenkomplexe von bhmpt (**4b-d**) hingegen zeigen eine wesentlich höhere Aktivität. Nach ca. 3 Stunden ist das Substrat bereits zu 25 % verbraucht. Letztendlich lassen sich aber auch bei Laufzeiten von bis zu 8 Tagen nur Umsätze bis zu 50 % erzielen, wobei auch die weitere Zugabe von Wasserstoffperoxid den Umsatz nur unwesentlich beeinflußt. Die *turnover number* (TON) dieser Reaktion errechnet sich zu 26.

Der Kurvenverlauf in **Abb. 36** zeigt das erwartete Bild. Nach anfänglich steilem Anstieg geht die Kurve nach etwa einem Tag in einen Sättigungsbereich über. Da selbst die weitere Zugabe von Wasserstoffperoxid den Umsatz an Oxidationsprodukt nicht mehr wesentlich beeinflussen kann, darf davon ausgegangen werden, daß der Katalysator nur eine begrenzte Zeit unter den gegebenen Bedingungen stabil ist und schließlich zersetzt wird.

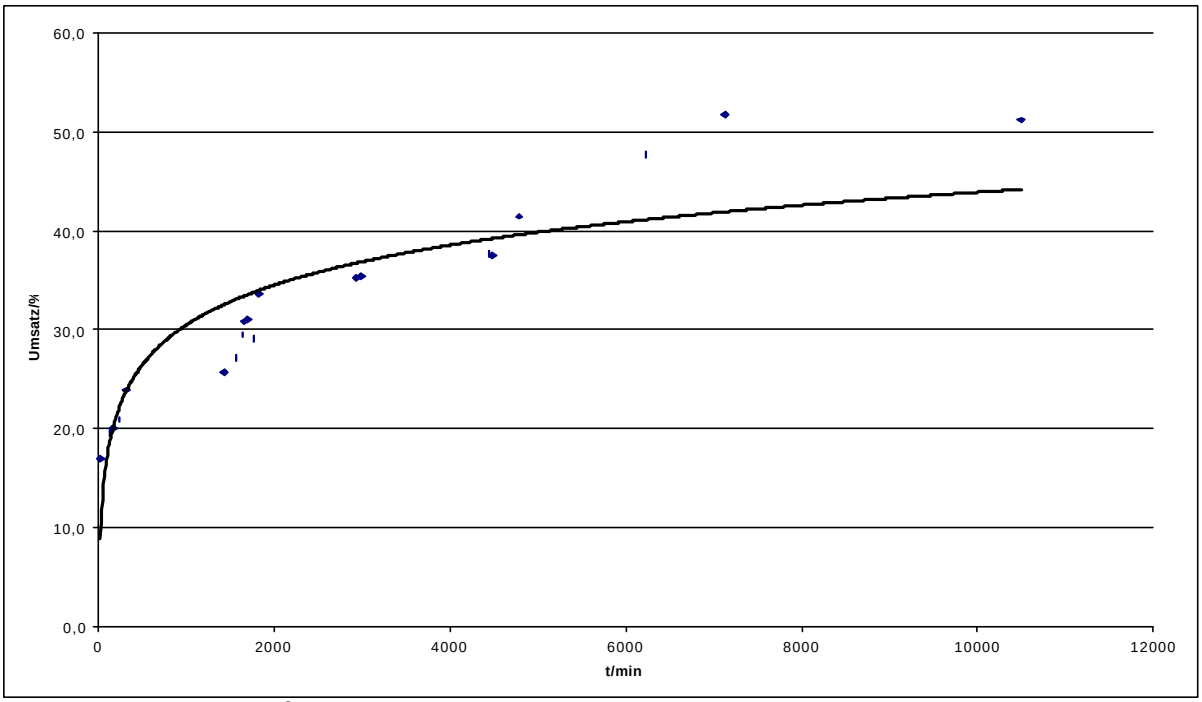


Abb. 36: *Katalyseverlauf der Epoxidierung von Styrol mit* ***4b***

1.2.2 Epoxidierung von Cycloocten (coe)

Ein im Vergleich zu den bislang eingesetzten Substraten weitaus reaktionsträgeres Molekül ist Cycloocten (coe). Bei identischen Reaktionsbedingungen zur Epoxidierung von Styrol ergab sich ein ähnliches Bild. Auch hier zeigten sich fast alle Komplexe so gut wie katalytisch inert. Einzig die Eisenkomplexe **4b-d** sind in der Lage das angebotene Substrat umzusetzen. Die Reaktion erfolgt glatt zum erwarteten Reaktionsprodukt Cyclooctenoxid (vgl. **Abb. 37**). Anders als bei der oben aufgeführten Katalyse flacht der Kurvenverlauf hier jedoch schneller ab. Auch lassen sich mit ca. 25 % und einer TON von 12 nur geringe Umsätze erzielen, was vermutlich dem weniger reaktionsfreudigen Substrat zuzurechnen ist.

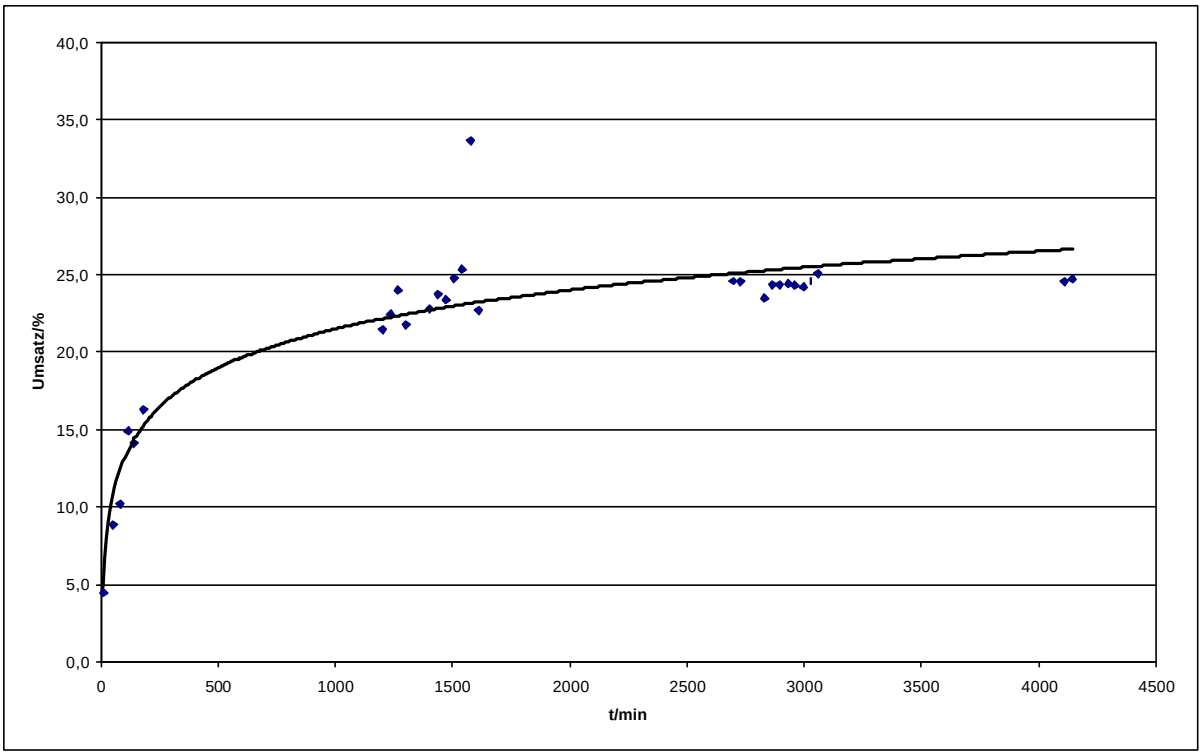


Abb. 37: *Katalyseverlauf der Epoxidierung von coe mit* ***4b***

1.2.3 Epoxidierung von 1-Octen

Nur wenige der bekannten Epoxidierungskatalysatoren sind in der Lage offenkettige Olefine zu epoxidieren. Aufgrund der fehlenden Ringspannung und weniger stark ausgeprägter induktiver Effekte auf die Doppelbindung sind diese Olefine um ein vielfaches träger in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Oxidationsmitteln.

Da aber die Biodegradation endogener Substanzen wie Fettsäuren, deren ungesättigte Vertreter zum überwiegenden Teil aus offenkettigen Bausteinen bestehen, zu den wichtigsten Aufgaben des P450 gehört, soll hier auch der Einfluß von den dargestellten Eisenkomplexen auf offenkettige Olefine untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde 1-Octen als Substrat ausgewählt und unter identischen Bedingungen wie die bereits beschriebenen Substrate umgesetzt.

Wiederum zeigt sich, daß alle Komplexe bis auf **4b-d** die Umsetzung von 1-Octen nicht katalysieren. Der Komplex **4b** zeigt dagegen sogar äußerst zufriedenstellende Ausbeuten am resultierenden Octenoxid.

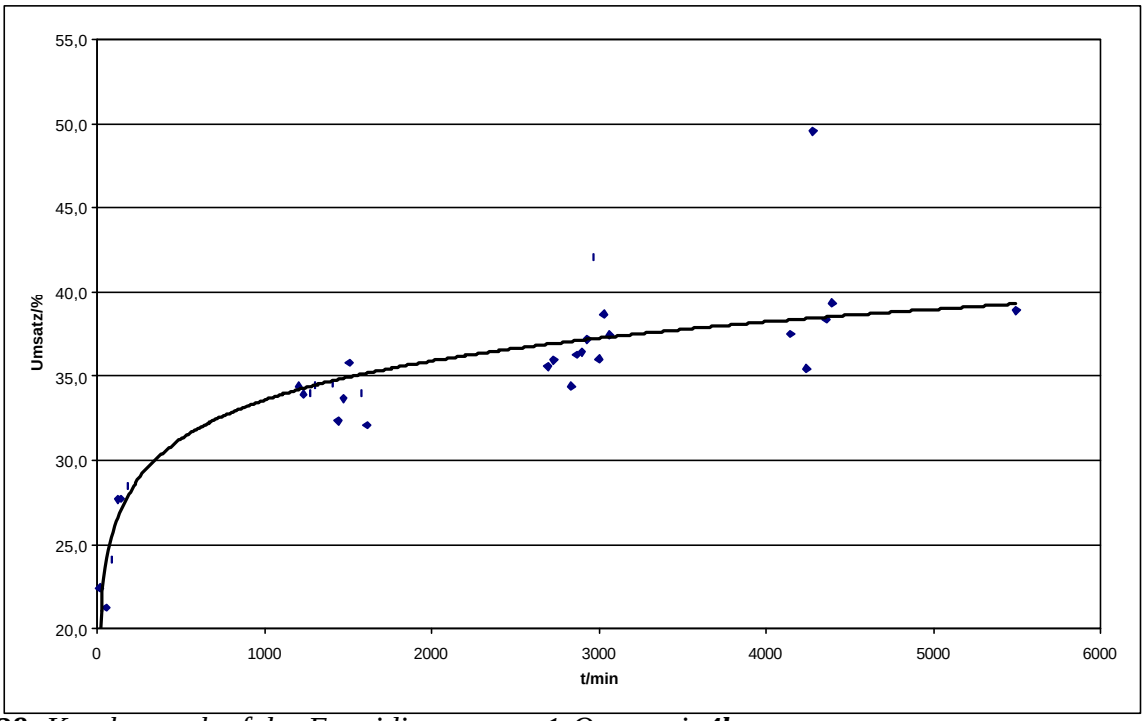


Abb. 38: *Katalyseverlauf der Epoxidierung von 1-Octen mit* ***4b***

Abb. 38 zeigt, daß die Katalyse analog den vorher beschriebenen verläuft. Nach ca. einem Tag erreicht die Katalyse ihre Sättigungsphase und läßt sich auch in diesem Fall nicht durch weitere Zugabe des Oxidationsmittels steigern.

1.3 Diskussion der Katalyseergebnisse

Ein überraschendes Ergebnis der Katalyseversuche ist die Tatsache, daß der Umsatz von einem relativ unreaktiven Olefin wie 1-Octen in der gleichen Größenordnung liegt, wie Umsätze, die mit wesentlich reaktiveren Olefinen wie Styrol oder coe erzielt werden können. Als weiteren Versuch wurde noch die Reaktion mit dem leicht zu epoxidierendem Norbornen herangezogen. Mit **4b** als Katalysator läßt sich nur erheblich weniger des gewünschten Epoxids erhalten. Dies legt nahe, daß der sterische Anspruch des Substrates und damit seine Fähigkeit an das Metallzentrum zu koordinieren, den Katalyseumsatz bestimmt. Dahingegen scheinen elektronische Eigenschaften der Substrate eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Mit einer TON von 20 liegt das katalytische Vermögen von **4b** bei der Reaktion mit 1-Octen sogar beträchtlich höher als der von *VALENTINE* veröffentliche Cyclam-Komplex $[Fe(cyclam)](CF_3SO_3)_2$ (TON = 7).[66]

Tabelle 7: *Verwendete Substrate und erzielte Umsätze der entsprechenden Epoxide*

Substrat	Umsatz	Turnover[a]
Styrol	51 %	25
1-Octen	40 %	20
Cycloocten	25 %	13
Norbornen	10 %	5

[a](mmol Epoxid/mmol Katalysator)

Die Katalysen verlaufen nur langsam mit moderaten Umsätzen der Substrate. Nach ca. einem Tag ist der Sättigungspunkt der Katalysen erreicht und die Effizienz läßt sich auch durch erneuten Zusatz von Substrat oder Wasserstoffperoxid nicht weiter steigern. Dies suggeriert, daß der Katalysator, der eine ungewöhnlich lange Lebensdauer für einen Eisen(II)-Komplex in wäßrigem Medium aufweist, nach einiger Zeit doch zersetzt wird. Während die paramagnetischen Zersetzungsprodukte nicht näher untersucht werden konnten, scheint es doch wahrscheinlich, daß wieder ein freies Eisensalz gebildet wird. Dies wäre seinerseits in der Lage, die Zersetzung des Oxidationsmittels zu katalysieren[67] und damit die vergleichsweise geringe Effizienz des Katalysators erklären.

1.4 Untersuchung der Peroxidaseaktivität der dargestellten Eisenkomplexe

Bis vor etwa zehn Jahren wurde Cytochrom P450-Vertretern nur ihre Eigenschaft als Monooxygenasekatalysator zu wirken, zugesprochen. Die natürlich vorkommenden Peroxidasen sind ebenfalls Fe(II)-Komplexe, die dem P450 sehr ähneln.[68] Zu den bekanntesten Vertretern dieser Häm-Peroxidasen gehört die *horseradish peroxidase* (HRP). Im Unterschied zum P450 weisen Peroxidasen kein Cystein, sondern Histidin in der axialen Position des Koordinationspolyeders auf. Während auch hier vermutet wird, daß die Katalyse durch das Auftreten reaktiver Zwischenstufen mit Eisen in hohen Oxidationsstufen erfolgt (vgl. **Abb. 34**), spricht man dem proximalen Liganden Histidin die Fähigkeit zu, die Reaktivität des Hämkomplexes entscheidend vom P450 abzuheben. Man geht davon aus, daß das im Vergleich zum Thiolatrest schwächere Donorvermögen des Histidins die Ladungsdichte am Eisenzentrum derart verändert, daß beim elektrophilen Angriff auf das Substratmolekül keine Sauerstoffübertragung erfolgen kann.[2]

Seit kurzem weiß man aber, daß Cytochrom P450 auch als Peroxidase wirken kann, wobei folgende Reaktion abläuft:[69]

$$H_2O_2 + AH_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + A$$

Im Gegensatz zur Monooxygenaseaktivität erfolgt die Oxidationsreaktion hierbei nicht durch Sauerstoffübertragung, sondern durch Elektronenübertragung.

Zur Untersuchung der Metallkomplexe auf ihre Fähigkeit als Peroxidasekatalysator zu wirken, wurde die Reaktion mit Benzylalkohol getestet.
Dabei wird folgende Reaktion erwartet:



(**4**)

Die analoge Reaktion mit nicht-hämbasierenden Bleomycinanaloga mit axialem Stickstoffdonor wurde bereits von *FERINGA*[21] erfolgreich durchgeführt. Hier nun soll gezeigt werden, daß auch ein P450-Modell über den Schwefeldonor einen ähnlich steuernden Einfluß nehmen kann.

Wie bei den Monooxygenasereaktionen wurden auch hier jeweils 0.01 mmol des jeweiligen Katalysators, 0.5 mmol des Substrats und 0.5 mmol des Oxidationsmittels verwendet. Der Katalyseverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt und die entstandenen Produkte durch GC-MS-Messungen identifiziert. Als Katalysatoren wurden wiederum die Komplexe **4b-d**, **13b**, Fe(bapp)$(ClO_4)_2$[31], und **24b** verwendet.

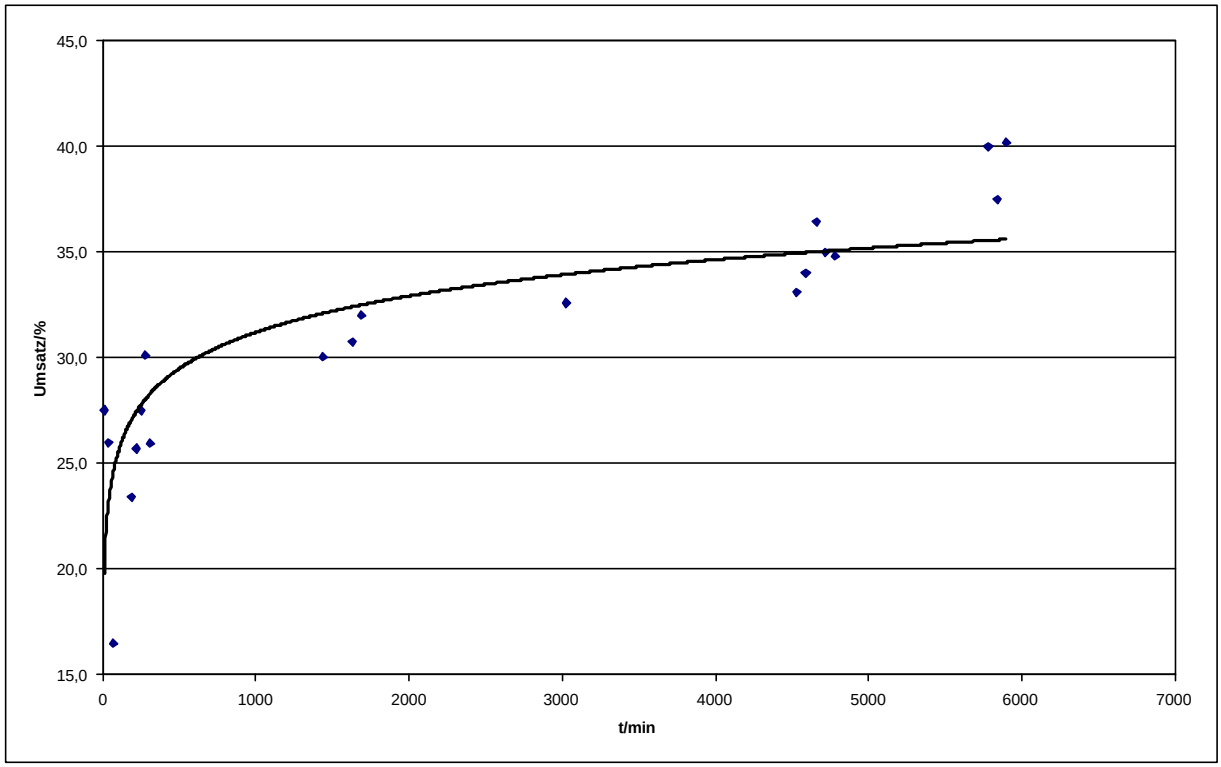


Abb. 39: *Katalyseverlauf der Oxidation von Benzylalkohol mit* ***4b***

Interessanterweise laufen die Katalysen in Gegenwart von Methanol mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zum Benzaldehyddimethylacetal. Während bei Verwendung von **4b** als Katalysator das gebildete Aldehyd so schnell zum Acetal weiterreagiert, daß es weder mittels GC noch GC/MS detektierbar ist, bildet sich mit **13b** als Katalysator ein 1:1 Gemisch aus Aldehyd und Acetal.

Ein Grund für die Geschwindigkeit der Weiterreaktion könnte in der unterschiedlich schnellen Zersetzung der Komplexe liegen. Die dadurch gebildeten Metallsalze katalysieren die Acetalbildung. Mit Alkoholen bilden Aldehyde nämlich oft schon ohne zusätzlichen sauren Katalysator Halbacetale. In Gegenwart starker Säuren führt die Reaktion weiter zum Acetal (**Abb. 40**).[47]

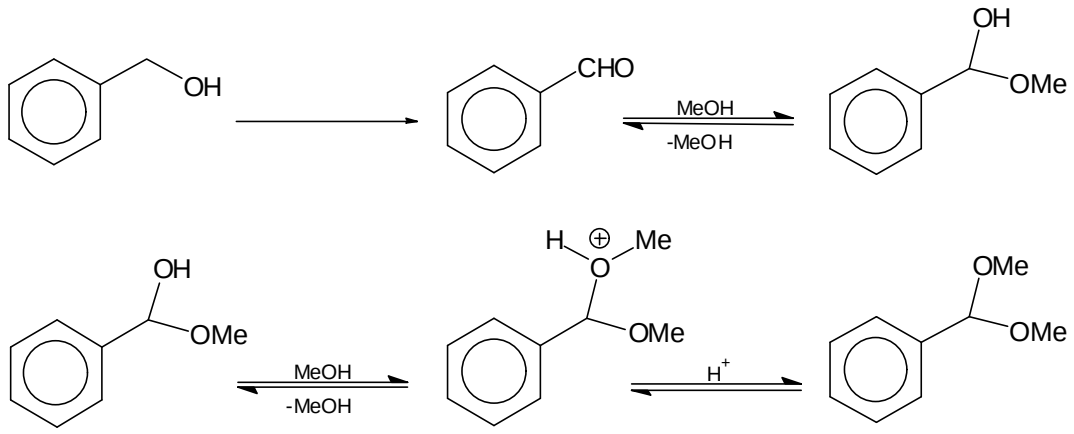


Abb. 40: *Mechanismus der Acetalbildung*

1.5 Diskussion der Ergebnisse

Von allen eingesetzten Komplexen zeigen auch hier nur die Eisenkomplexe von bhmpt nennenswerte katalytische Aktivität. Mit **13b** läßt sich jedoch diesmal ein Umsatz von ca. 10% erzielen. Dagegen bleibt der Komplex Fe(bapp)$(ClO_4)_2$[31] katalytisch inert. Diese Tatsache könnte man dem dirigierenden Einfluß des Schwefels zusprechen, da sich der Eisenkomplex des bis auf den Thiophenring baugleichen Liganden tbda (**13b**) zumindest in geringem Maße katalytisch aktiv zeigt. Betrachtet man allerdings die Tatsache, daß in der Natur gerade N_5-Liganden wie am Beispiel des Bleomycins dokumentiert ist, für die Peroxidaseaktivität bekannt sind, so erscheint es verwunderlich, daß der Komplex von bapp keinerlei katalytische Aktivität zeigt. Vermutlich liegen auch hier wieder andere Koordinationsgeometrien vor, so daß allein von der Anordnung potentieller Donorgruppen keine Voraussagen über das Katalysevermögen der Ligandkomplexe zu treffen sind.

2. Katalytische Untersuchungen an Nickel(II)-Komplexen

2.1 Einleitung

Die Reaktion von Synthesegas CO/H_2 mit Olefinen zu Aldehyden ist seit 1938 bekannt und wurde von *Otto Roelen* gefunden. Die Hydroformylierung von 1-Alkenen ist heute ein industriell bedeutender Prozeß, da auf diesem Wege Aldehyde hergestellt werden, die nach der Hydrierung zu Alkoholen in großem Umfang bei der Herstellung von Detergentien und Weichmachern in der Polymerchemie weiter verwendet werden.[70] Hier spielen insbesondere Katalysatoren auf Rhodiumbasis eine tragende Rolle.
Neben Rhodiumkomplexen sind nur Cobaltkomplexe noch von technischer Bedeutung. Weitere Übergangsmetalle, die als Katalysatoren für die Hydroformylierung von Olefinen in der Literatur erwähnt werden, sind Ruthenium, Platin und Iridium. Von Palladium sind ebenfalls einige Beispiele aktiver Hydroformylierungskatalysatoren bekannt.[71]
Überraschenderweise ist es mit dem Nickelkomplex von bhmpt (**5**) ebenfalls gelungen, die Hydroformylierung von 1-Hexen zu katalysieren. Bislang sind nur Nickellegierungen in der heterogen katalysierten Hydroformylierung beschrieben worden. Dazu zählen Nickellegierungen mit Kupfer und/oder Lithium,[72] sowie Legierungen mit Molybdän und Cobalt.[73]
Diese Katalysatoren sind allesamt nur wenig effizient und zeigen nur bei hohen Drucken und Temperaturen überhaupt katalytische Aktivität. Katalysatoren mit Nickel(II)-Komplexen sind bis dato unbekannt.

2.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität von 5

Die Katalysen wurden mit 0.025 mmol des jeweiligen Komplexes und 1 ml 1-Hexen im Autoklaven durch Aufpressen von 20 bar Kohlenmonoxid und 20 bar Wasserstoff durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 3 Tage unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde in einem biphasischen System Wasser/Substrat durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die farblose, organische Phase abgetrennt und mit GC/MS analysiert. Danach entsteht neben 1-Heptanal auch sein Isomeres *iso*-Heptanal. Desweiteren läßt sich auch Hexan detektieren. Dieses kann nur durch Hydrierung des Olefins entstanden sein. Der Verbrauch von *n*-Hexen durch einfache Hydrierung zu Hexan ist bei den

meisten der bekannten Hydroformylierungskatalysatoren die bedeutendste Nebenreaktion und schränkt diese im Hinblick auf eine potentielle, industrielle Anwendung ein.
Bei steigender Temperatur spielt die Hydrierung eine immer stärkere Rolle und drängt die Hydroformylierungsreaktion schließlich vollends zurück. Bei niedrigen Temperaturen läßt sich dagegen kein Umsatz feststellen. Das *n*:*i*-Verhältnis der Hydroformylierungsprodukte beträgt bei 80°C ca. 3:1.

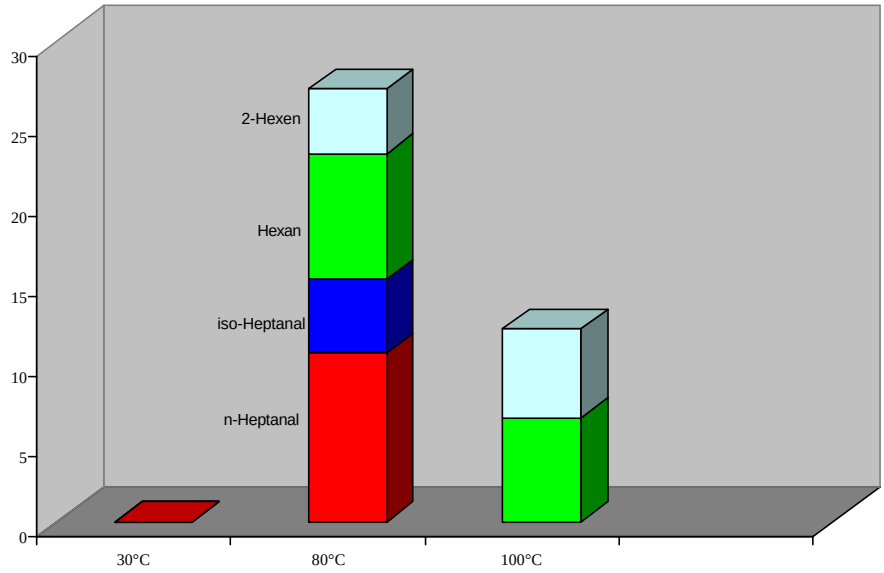


Abb. 41: *Temperaturabhängigkeit und Produktverteilung der Hydroformylierungskatalyse*

Die vorgestellte Katalyse liefert Umsätze von ca. 30 % mit Umsatzzahlen (TON) von bis zu 300. Betrachtet man den allgemein anerkannten Mechanismus der Hydroformylierungsreaktion mit Rhodiumkatalysatoren (**Abb. 42**), so fällt sofort der Oxidationsstufenwechsel des Rhodiums durch oxidative Addition von Wasserstoff ins Auge.

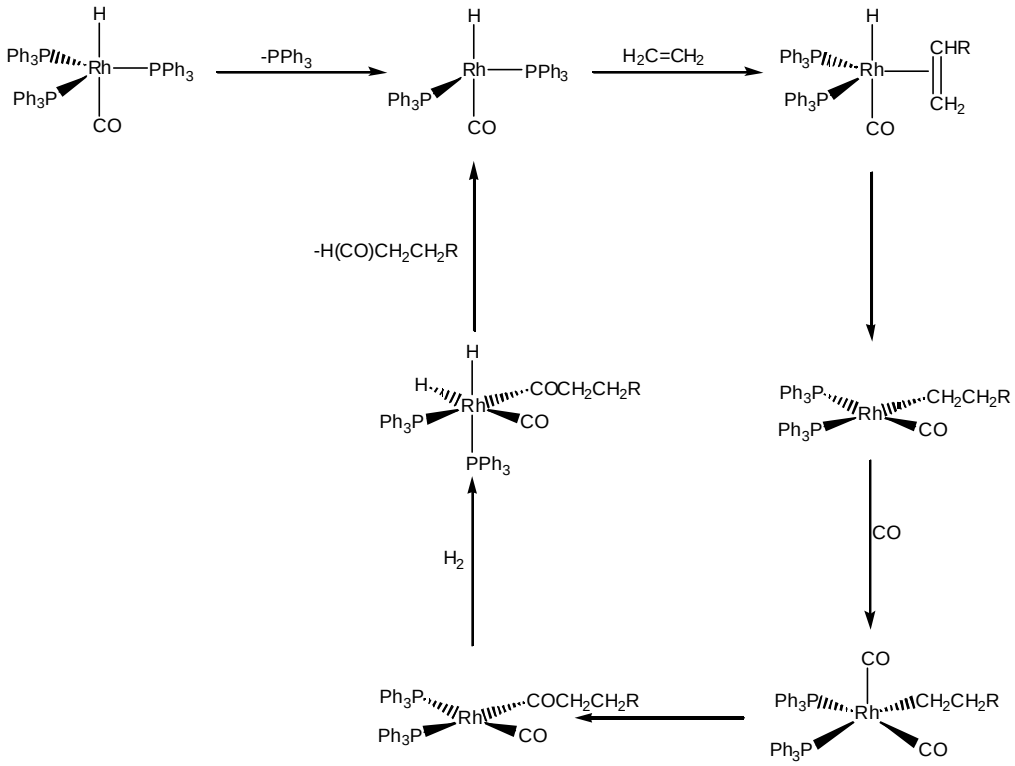


***Abb. 42**: Mechanismus der Hydroformylierung an Rhodium-Systemen*[74]

Eine Übertragung dieses Mechanismus auf das vorliegende System ist schwierig. Zwar erscheint das Reaktionspaar Ni^{II}/Ni^{0} wahrscheinlicher als Ni^{II}/Ni^{IV} für eine mechanistische Überlegung, jedoch haben wir bislang keine Anhaltspunkte für das Auftreten einer Nickel(0)-Spezies. Auch nach Ende der Katalyse ist die Reaktionslösung paramagnetisch, so daß die Bildung von Nickel(0) als Abbruchreaktion keine Rolle spielen dürfte. Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine wäßrige Lösung des Komplexes läßt sich bei Normaldruck keine Carbonylspezies detektieren.

Neuerdings werden auch Mechanismen diskutiert, bei denen die Addition des Wasserstoffs ohne Oxidation des Metalls vonstatten geht. Dieser Prozeß wird speziell an Eisen(II)-Komplexen mit Schwefeldonoren diskutiert.[75] Ein, insbesondere für das vorliegende Problem interessanter Vorschlag, ist an einem Nickel(II)-Thiolatkomplex beschrieben: Der H/D-Austausch der Reaktion

$$D_2 + H_2O \longrightarrow HD + HDO$$

erfolgt durch *side-on* Koordination des Deuteriums. Die Heterolyse des D_2 erfolgt allerdings anschließend nicht unter Reduktion des Nickelzentrums, sondern bindet den koordinierenden Liganden mit in den Mechanismus ein. Damit liegt während der gesamten Reaktion das Nickel in der Oxidationsstufe +II vor.

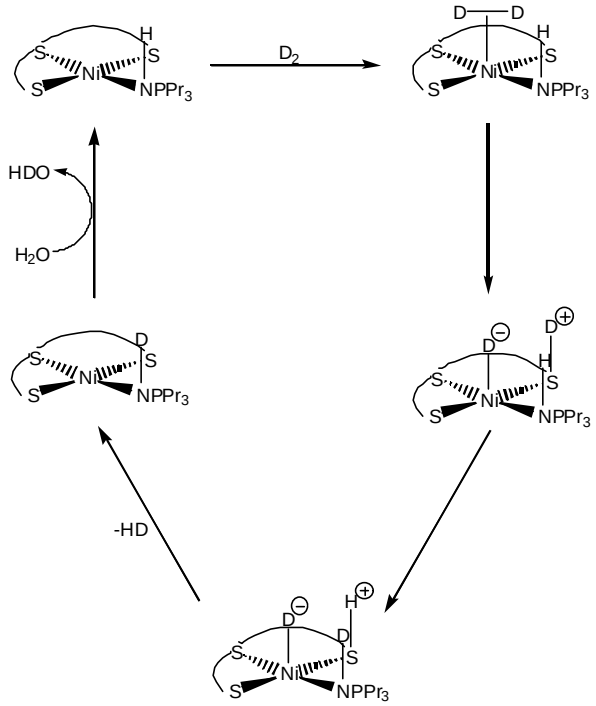


Abb. 43: *Mechanismus des [Ni(NHPnPr$_3$)('S$_3$')]-katalysierten D_2/H^+-Austausches*[76]

Es ist erstaunlich, daß bislang keine anderen Nickel(II)-Komplexe als Hydroformylierungskatalysatoren beschrieben wurden. Es läßt sich nur spekulieren, ob die Möglichkeit der Wasserstoffaddition an den Liganden (**Abb. 43**) oder vielleicht die Bildung oder Spaltung eines zweikernigen Nickelkomplexes für die katalytische Wirkung von Bedeutung ist.

Von den weiteren, dargestellten Nickelkomplexen der weiteren Liganden wurde nur noch der entsprechende Komplex von tbda (**13d**) eingesetzt. Jedoch zeigte sich selbst bei Reaktionszeiten von bis zu vier Tagen kein Umsatz des Edukts. Dieser Befund könnte für das Vorliegen einer anderen Koordinationsgeometrie als bei **5** sprechen.

Abschließend läßt sich sagen, daß mit [Ni(bhmpt)]Cl_2 der erste Ni(II)-Komplex vorliegt, der in der Lage ist die Hydroformylierung von Olefinen zu katalysieren. Die Optimierung dieses Systems im Hinblick auf kürzere Reaktionszeiten und größere Umsätze durch geringfügige Variation des Ligandensystems bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen.

3. Schlußbetrachtung und Ausblick

Die in dieser Arbeit dargestellten Liganden und ihre Komplexe konnten dem hohen Ziel der Enzymsimulation nur bedingt gerecht werden. Letztendlich zeigte sich, daß nur mit der Synthese von bhmpt ein Ligand dargestellt werden konnte, der die an ihn gestellten Anforderungen erfüllte. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, daß nur dieser Komplex die geforderte Struktur hat, so daß die Wirkung des "Steuerliganden" Schwefel zum tragen kommt. Die erzielten Umsätze bei den Katalysen sprechen allerdings auch gegen Thiophen als Schwefeldonor. In der Natur wird die axiale Position des Komplexes durch einen Cysteinatrest gebildet. Die in der Literatur aufgestellte Hypothese, daß Thiolate im Gegensatz zu Thioethern stärkere σ- und π-Elektronendonatoren sind und demzufolge hohe Oxidationsstufen von Metallzentren besser stabilisieren können,[2] scheint damit bestätigt zu werden. Die durch Verwendung von Thiophen als Schwefeldonor gewonnene Stabilität des Ligandensystems geht damit zu Lasten der Donorfähigkeit und somit womöglich zu Lasten der katalytischen Aktivität der Eisenkomplexe.

Schlußendlich konnte dennoch gezeigt werden, daß es möglich ist die Wirkung von P450 durch einfache, nicht-hämbasierende Komplexe zu simulieren und vor allem erstmals an solch kleinen Enzymmodellen die Bedeutung des axialen Steuerliganden zu verdeutlichen. Für letzteres spricht vor allem die Tatsache, daß Eisenkomplexe des Typs von *FERINGA*[28] sich nur bei Peroxidasereaktionen als katalytisch aktiv erwiesen. Somit kann dem Einfluß von Schwefel bei Sauerstoff-übertragenden Reaktionen eine immense Bedeutung zugesprochen werden. Insbesondere der Vergleich mit bekannten, ungleich schwieriger herzustellenden Enzymmodellen zeigt, daß sich die Entwicklung einfacher Modellsysteme im Hinblick auf ihren Einsatz in der Katalyse mit der hier eingangs angeführten Hypothese auf dem richtigen Weg befindet.

Ein weiterer Ansatz zur Verwendung von bhmpt findet sich in der möglichen Funktionalisierung der beiden Hydroxidgruppen des Moleküls. Hier lassen sich Verknüpfungspunkte zu Polymermatrices oder micellaren Strukturen erschließen und somit die Katalyseaktivität "heterogenisieren".

Die vermutlich überraschendste Erkenntnis dieser Arbeit liegt in der Vielseitigkeit des Liganden bhmpt. So war die katalytische Aktivität des Nickel(II)-Komplexes von bhmpt nicht vorhersehbar.

Die Tatsache, daß vergleichbare Liganden wie tbda und bppt keine solche Fähigkeiten zeigen, liegt vermutlich in der Art und Länge der Brückenatome. Modelle der Ligandkomplexe

deuten an, daß die Stellung der equatorialen Pyridinringe stark davon abhängen. Je länger die Brücke wird, desto kleiner wird der Winkel, den die Pyridinringe und die equatoriale Ebene einschließen. Dabei kann es dann zu Überlappungen der *van der Waals*-Radien der Wasserstoffatome der equatorialen Pyridinringe kommen. Demzufolge wird eine Koordination über alle Heteroatome benachteiligt und zugunsten einer spannungsfreieren Konformation aufgegeben. Die Hydroxymethylbrücke in bhmpt scheint gerade die Grenze zwischen fünfzähniger Koordination und weiteren möglichen Alternativen zu sein, wie am Beispiel des Kupferkomplexes gezeigt werden konnte. Auch hier ließe sich über weitere Variation der Verknüpfungspunkte zwischen axialen und equatorialen Donorgruppen, die Geometrie der Komplexe weiter optimieren und eventuell sogar “maßschneidern“.

IV. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften[47] getrocknet, destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.
Für Feinfiltrationen wurden Membranfilter (regenerierte Cellulose) der Firma *Schleicher & Schuell* mit einer Porengröße von 1µm verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma *Bruker*, Modell IFS 66 aufgenommen. Die Registrierung der Proben erfolgte im Festkörper als KBr-Preßling. Folgende Abkürzungen wurden für die Intensitätsangaben verwendet:
vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; br = breit.

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln unter Verwendung von 5mm Glasröhrchen vermessen. Als Referenz diente das aus dem unvollständig deuteriertem Lösungsmittel stammende Signal.
Die Aufnahmen der ^{1}H-NMR-, ^{31}P{^{1}H}-NMR-, ^{31}P-NMR-, ^{13}C{^{1}H}-NMR- und ^{1}H-^{13}C{^{1}H}-COSY-NMR-Spektren erfolgten auf 200 MHz- und 500 MHz-Geräten des Typs *Bruker* AM 200, *Varian* XL 200 und *Bruker* DRX 500. Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:
s = Singulett; d = Dublett; dd = Dublett von Dublett; t = Triplett; dt = Dublett von Triplett; q = Quartett.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf mit dem Analysator 2400 der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt.

Die EI- und FD-Massenspektren wurden mit einem *Varian*-Gerät MAT 311A bei einer Ionisierungsenergie von 70eV aufgenommen, die FAB-Spektren mit einem Gerät der Firma *Finnigan*, Modell MAT 8200 gemessen.

Die XPS-Messungen wurden bei der Firma dmc² in Hanau mit einem LHS12 (*Leybold*) und einem MAX100 (*Leybold*) aufgenommen. Als Anregungsstrahlung diente Mg K_α-Röntgenstrahlung.

Die EXAFS-Messungen wurden am *European Molecular Biology Laborator*y in Hamburg durchgeführt. Die Messdaten wurden mit dem Programm EXPROG[77] und dem Verfeinerungsprogramm EXCURV98[78] bearbeitet.

Die GC-Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma *Hewlett Packard*, 5890 Serie II, ausgestattet mit dem *Hewlett Packard* Integrator HP 3394 und einem Flammenionisationsdetektor. (Säule: Ultra 2, Crosslinked 5% Phenyl, 95% Methylsilikon, 50m x 0.2mm x 0.11µm Filmdicke; Temperaturprogramm: 30 – 250°C, 5 min. iso, 5°C/min.)

Die GC/MS Kombinationsspektren wurden mit einem Gaschromatographen der Firma *Hewlett Packard* 5890 A und einem Massenspektrometer von *Hewlett Packard*, Typ 5970 MSD (*mass selective detector*), Ionisierungsenergie 70 eV, aufgenommen.

Die ES-MS-Messungen wurden am Institut für Pharmazeutische Biologie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf mit einem LC Q-Deca der Firma *Finnigan*, sowie am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf mit einem Esquire 3000 aufgenommen.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:
2,5-Thiophendicarbonsäure[79]
Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-chlorid[80]
Bis(diethylamino)monochlorphosphin[81]

2. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(2-pyridyl)]thiophen (bhmpt) (1)

8.0 ml n-Butyllithium (13 mmol) werden in 40 ml n-Hexan vorgelegt und mit einer equimolaren Menge Tetramethylethylendiamin (tmeda; 0.91 g) versetzt. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur langsam 0.43 g frisch destilliertes Thiophen (5.1 mmol) in n-Hexan gegeben und eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird dieses Gemisch zu einer Lösung aus 2.35 g Bispyridylketon (12.8 mmol) getropft und über Nacht bei RT gerührt. Man hydrolysiert mit Eiswasser, neutralisiert mit wenig $HCl_{conc.}$, filtriert den Niederschlag und wäscht solange mit Diethylether bis ein weißes Pulver zurück bleibt. Anschließend wird aus thf/n-Hexan umkristallisiert.
1.09 g weißes Pulver (47 %)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 6.95 (s, 2H, C_4H_2S)
7.69 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 5.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1 Hz, 4H, C_5H_4N),
7.94 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
7.98 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.49 (d, $^{3}J_{HH}$ = 4.4 Hz, 4H, C_5H_4N)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 78.65 (s, *C*OH)
122.81 (s, C_5H_4N)
125.86 (s, C_4H_2S)
137.09 (s, C_5H_4N)
147.67 (s, C_5H_4N)
150.57 (s, C_5H_5N)
162.65 (s, C_4H_2S)

Die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgte mittels eines ^{1}H-^{13}C{^{1}H}-COSY-Spektrums, welches in Kapitel **3.2.1** erläutert ist.

IR (KBr): 3375 br, 1585 vs, 1569 s, 1463 vs, 1432 vs, 1363 br, 1328 m,
1190 s, 1154 m, 1142 m, 1104 s, 1068 m, 967 w, 864 m, 774 s, 749 s,
700 s, 674 s, 662 s, 627 m, 513 w

EI-Massenspektrum (200 °C):

positive Ionen: m/z = 452 (M^+, <1 %), 419 ($[M - 2OH]^+$, 1.8 %),
268 ($[M - py_2COH]^+$, 8 %), 184 ($[py_2CO]^+$, 84 %)

FAB-Massenspektrum (NBA):

positive Ionen: m/z = 453 ($[M+H]^+$, 61%), 356 ($[M - py, - OH]^+$, 68 %)

UV-VIS-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 259 nm (21866 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
210 nm (28310 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

$C_{26}H_{20}N_4O_2S$ (452.54):

gef.:	C 68.63	H 3.94	N 11.88
ber.:	C 69.01	H 4.45	N 12.38

3. Kupferkomplexe mit bhmpt (3)

*3.1 Darstellung von [Cu(bhmpt)]Cl·3MeOH (**3a**)*

0.10 g (0.22 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.02 g (0.22 mmol) Kupfer(I)chlorid in Methanol versetzt. Die tiefgelbe Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend eingeengt.
0.44 g hellgrünes Pulver (29 %)

IR (KBr): 3382 vbr, 3061 w, 1588 s, 1567 s, 1467 s, 1433 s, 1294 w,
1260 w, 1227 w, 1207 w, 1155 m, 1097 m, 1049 s, 1029 s,
805 m, 771 vs, 753 m, 702 m, 683 m, 672 m, 651 m

FAB-Massenspektrum (NBA):

positive Ionen: m/z = 515 ($[Cu(bhmpt)]^+$, 14%), 437 ($[Cu(bhmpt) - py]^+$, 2.3%),
357 ($[Cu(bhmpt) - 2py]^+$, 1.3%), ($[Cu(Cpy_2OH)]^+$, 8%)

$C_{29}Cl_2CuH_{32}N_4O_5S$ (683.11):

gef.:	C 50.35	H 4.35	N 8.37
ber.:	C 50.99	H 4.72	N 8.20

*3.2 Darstellung von $[Cu(bhmpt)]_2(ClO_4)_4 \cdot 3thf \cdot 1.5H_2O$ (**3b**)*

0.13 g (0.29 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.11 g (0.29 mmol) Kupfer(II)perchlorat Dihydrat in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert, getrocknet und anschließend aus Acetonitril/thf umkristallisiert.
0.12 g blaue Kristalle (80 %)

IR (KBr): 3429 br, 1602 s, 1514 w, 1469 m, 1441 m, 1294 w, 1121 vs, 1101 m, 1090 w, 772 s, 627 s,

$C_{56}Cl_4Cu_2H_{56}N_8O_{15}S_2$ (1574.13):

gef.:	C 42.74	H 3.39	N 6.97
ber.:	C 45.94	H 4.04	N 6.70

4. Eisenkomplexe mit bhmpt (4)

*4.1 Darstellung von $[Fe(bhmpt)]Cl_2 \cdot thf$ (**4a**)*

0.12 g (0.25 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Suspension aus 0.03 g (0.25 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird zur Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert.
0.08 g gelbe Kristalle (47 %)

IR (KBr): 3433 vs, 3052 w, 1602 s, 1584 s, 1568 m, 1467 s, 1434 vs, 1323 w, 1224 w, 1158 m, 1099 s, 1068 s, 1026 vs, 994 w, 936 w, 768 vs, 752 s, 692 s, 660 m

$C_{31}Cl_2FeH_{29}N_4O_3S$ (676.43):

gef.:	C 56.21	H 4.51	N 8.43
ber.:	C 56.82	H 4.32	N 8.28

*4.2 Darstellung von [Fe(bhmpt)]$(ClO_4)_2$·thf (**4b**)*

0.36 g (0.65 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.17 g (0.65 mmol) wasserfreiem Eisen(II)perchlorat in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus Acetonitril/thf umkristallisiert.
0.31 g gelbes Pulver (60 %)

IR (KBr): 3431 br, 3098 w, 1602 s, 1521 w, 1468 m, 1437 m, 1297 w, 1096 vs, 772 s, 624 s,

Leitfähigkeit Λ = 234 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (Acetonitril)

$C_{31}Cl_2FeH_{28}N_4O_{11}S$ (791.40):

gef.:	C 46.23	H 3.62	N 7.19
ber.:	C 46.84	H 3.51	N 7.45

*4.3 Darstellung von [Fe(bhmpt)]$(BF_4)_2$·thf (**4c**)*

0.10 g (0.23 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.12 g (0.23 mmol) Eisen(III)perchlorat Nonahydrat in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet.
0.08 g gelbes Pulver (42 %)

IR (KBr): 3428 br, 3098 w, 1603 m, 1520 w, 1467 m, 1436 m,
1298 w, 1083 vs, 775 m, 680 m,

Leitfähigkeit Λ = 120 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (Nitromethan)

$B_2C_{28}Cl_3F_8FeH_{20}N_4O_2S$ (707.02):

gef.:	C 47.65	H 3.24	N 8.07
ber.:	C 47.57	H 2.99	N 7.92

*4.4 Darstellung von [Fe(bhmpt)]$(CF_3SO_3)_2$·thf·0.5MeCN (**4d**)*

0.10 g (0.23 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.12 g (0.23 mmol) Eisen(II)triflat Pentahydrat in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus Acetonitril/thf umkristallisiert.
0.07 mg gelbes Pulver (60 %)

IR (KBr): 3453 br, 3095 w, 1604 s, 1521 w, 1469 s, 1439 s,
1261 vs, 1226 m, 1164 s, 1030 vs, 774 s, 638 s, 517 m

Leitfähigkeit Λ = 85.5 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (Nitromethan)

$C_{26}H_{20}N_4O_2SFe(CF_3SO_3)_2(C_4H_8O)(CH_3CN)_{0.5}$ (899.16):

gef.:	C 45.06	H 2.98	N 7.24
ber.:	C 44.08	H 3.31	N 7.01

*4.5 Darstellung von [Fe(bhmpt)]$(ClO_4)_3$·0.5thf (**4e**)*

0.10 g (0.23 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.12 g (0.23 mmol) Eisen(III)perchlorat Nonahydrat in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet.
0.08 mg gelbes Pulver (42 %)

IR (KBr): 3425 br, 3087 w, 1601 s, 1517 m, 1454 m, 1437 w,
1295 w, 1145s, 1121 vs, 1096 s, 886 m, 772 s, 624 s,

Leitfähigkeit Λ = 140 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (dmso)

$C_{26}H_{20}N_4O_2SFe(ClO_4)_3(C_4H_8O)_{0.5}$ (842.79):

gef.:	C 39.85	H 3.22	N 6.48
ber.:	C 39.90	H 2.87	N 6.65

5. Weitere Metallkomplexe mit bhmpt

*5.1 Darstellung von [Ni(bhmpt)]Cl_2x3H_2O (**5**)*

0.12 g (0.26 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und mit 0.17 g (0.26 mmol) $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ in heißem thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet.
0.16 g hellgrünes Pulver (91 %)

IR (KBr): 3396 vbr, 3065 w, 2689 w, 1603 s, 1578 m, 1460 s, 1439 s,
1333 w, 1303 w, 1291 m, 1238 m, 1160 m, 1103 m, 1055 m,
1023 s, 885 w, 794 s, 769 s, 704 m, 673 m, 647 m, 620 m

Leitfähigkeit Λ = 99 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (dmso)
425 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (H_2O)

UV-VIS-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 600 nm (24 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
760 nm (14 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

magnetisches Moment μ_{eff} = 3.50 [B.M.]

$C_{26}Cl_2H_{26}N_4NiO_5S$ (636.18):

gef.:	C 48.61	H 4.54	N 8.08
ber.:	C 49.09	H 4.12	N 8.81

*5.2 Darstellung von [Cr(bhmpt)]Cl_3·3H_2O·1/2thf (**6**)*

0.10 g (0.22 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und mit 0.08 g (0.22 mmol) $CrCl_3$·3thf versetzt. Die blaßviolette Lösung wird leicht erwärmt und über Nacht gerührt. Der gebildete grüne Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.
0.05 g grünes Pulver (29%)

IR (KBr): 3411 vbr, 3094 w, 1604 s, 1522 w, 1456 m, 1300 w,
1238 w, 1029 m, 769 s, 670 s,

$C_{30}Cl_3CrH_{36}N_4O_{11}S$ (755.06):

gef.:	C 47.83	H 4.41	N 7.62
ber.:	C 47.98	H 4.31	N 7.99

*5.3 Darstellung von [Mn(bhmpt)](O_2CCH_3)$_3$·H_2O (**7**)*

0.15 mg (0.33 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und mit 0.09 mg (0.33 mmol) Mn(III)acetat Dihydrat in Methanol versetzt. Die dunkelgrüne Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und der gebildete grüne Niederschlag abfiltriert und getrocknet.
0.21 mg dunkelgrünes Pulver (91 %)

IR (KBr): 3404 br, 3056 w, 1716 w, 1586 vs, 1568 vs, 1466 s, 1431 vs,
1338 w, 1293 w, 1257 w, 1226 w, 1156 m, 1097 m, 1037 s,
994 m, 938 m, 883 m, 773 m

$C_{32}H_{31}MnN_4O_9S$ (702.62):

gef.:	C 54.18	H 4.24	N 8.25
ber.:	C 54.70	H 4.45	N 7.97

*5.4 Darstellung von [Co(Br)(bhmpt)](CoBr$_4$)$_{1/2}$ (**8**)*

0.13 g (0.29 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und mit 0.06 g (0.29 mmol) $CoBr_2$ in thf versetzt. Es bildet sich sofort ein voluminöser Niederschlag, der filtriert und getrocknet wird. 0.14 g hellblaues Pulver (62 %)

^{1}H-NMR (CD_3OD): 6.89 (s, 2H, C_4H_2S)
7.63 (t, 2H, C_5H_4N)
8.02 (dt, 2H, C_5H_4N)
8.16 (dt, 2H, C_5H_4N)
8.58 (d, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, 2H, C_5H_4N)
9.18 (m, 2H, C_5H_4N)
10.37 (m, C_5H_4N)
10.90 (m, C_5H_4N)
13.66 (m, 2H C_5H_4N)

IR (KBr): 3382 vbr, 1601 s, 1571 m, 1465 s, 1438 s, 1293 w,
1236 w, 1161 m, 1101 m, 1054 m, 1019 s, 794 m, 770 s, 705 m,
681 m, 671 m, 643 m, 625 m

UV-VIS-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 520 nm (0.017 l·mol^{-1}·cm^{-1})
420 nm (0.033 l·mol^{-1}·cm^{-1})

Leitfähigkeit Λ = 64 S·cm^2·mol^{-1} (Methanol)

$Br_6C_{52}Co_3H_{40}N_{48}O_4S_2$ (1561.30):

gef.:	C 39.94	H 3.23	N 6.74	Co 11.32
ber.:	C 40.00	H 2.58	N 7.18	Co 11.32

*5.5 Darstellung von [Zn(bhmpt)][$ZnCl_4$]·3H_2O (**9**)*

0.10 g (0.22 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.03 g (0.22 mmol) Zink(II)chlorid in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet.
0.96 g weißes Pulver (52 %)

^{1}H-NMR (dmso-d^6): 6.93 (s, 2H, C_4H_2S)
7.34 (dt, $^3J_{HH}$ = 6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, $^3J_{ZnH}$ = 1 Hz, 4H, C_5H_4N)
7.77 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz , 4H, C_5H_4N)
7.83 (dt, $^3J_{HH}$ = 8 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.54 (dd, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz, $^3J_{ZnH}$ = 1 Hz, 4H, C_5H_4N)

^{13}C-NMR (dmso-d^6):79.28 (s, *C*OH)
121.69 (s, *C*$_5H_4N$)
122.85 (s, *C*$_5H_4N$)
125.38 (s, *C*$_4H_2S$)
137.19 (s, *C*$_5H_4N$)
147.90 (s, *C*$_5H_4N$)
149.66 (s, *C*$_5H_5N$)
163.45 (s, *C*$_4H_2S$)

IR (KBr): 3447 br, 3074 w, 1602 s, 1572 w, 1469 s, 1436 s,
1328 w, 1160 m, 1101 m, 1053 m, 1023 m, 773 s, 704 m, 681 m,
643 m, 478 w, 415 w

$C_{26}Cl_4H_{26}N_4O_5SZn_2$ (779.17):

gef.:	C 40.63	H 3.47	N 7.09
ber.:	C 40.08	H 3.36	N 7.19

*5.6 Darstellung von [Cd(bhmpt)]$(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (**10**)*

0.10 g (0.23 mmol) bhmpt werden in thf vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung aus 0.07 g (0.23 mmol) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in thf versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert.
0.65 g weißes Pulver (35 %)

^{1}H-NMR (dmso-d^6): 6.14 (s, 2H, C_4H_2S)
7.15 (dt, $^3J_{HH}$ = 6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1 Hz, 4H, C_5H_4N)
7.50 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz , 4H, C_5H_4N)
7.58 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.28 (d, $^3J_{HH}$ = 4 Hz, 4H, C_5H_4N)

^{13}C-NMR (dmso-d^6): 79.30 (s, *C*OH)
121.69 (s, C_5H_4N)
122.85 (s, C_5H_4N)
125.39 (s, C_4H_2S)
137.29 (s, C_5H_4N)
147.95 (s, C_5H_4N)
149.66 (s, C_5H_5N)
163.45 (s, C_4H_2S)

IR (KBr): 3431 br, 1597 m, 1573 w, 1466 w, 1434 m, 1384 vs, 1298 w, 1016 m, 773 m

FAB-Massenspektrum (NBA):
positive Ionen: m/z = 626 ($[Cd(bhmpt)(NO_3)]^+$, 13%), 611 (([Cd(bhmpt)(NO3)] – $OH)^+$, 5%), 596 (([Cd(bhmpt)(NO3)] – $COH)^+$, 7%),

$C_{26}CdH_{32}N_6O_{14}S$ (797.05):

gef.:	C 38.90	H 3.22	N 10.68
ber.:	C 39.18	H 4.05	N 10.54

6. Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda)

*6.1 Darstellung von 2,5-Thiophendicarbonsäurechlorid (**2**)*

In Abwandlung der Literaturvorschrift[28] werden 3.62 g 2,5-Thiophendicarbonsäure (21 mmol) in 100 ml $SOCl_2$ suspendiert und 5 h zum Rückfluß erhitzt. Die gelbliche Lösung wird anschließend bis zur Trockne einkondensiert und der verbleibende Feststoff sublimiert.
3.93 g weiße Kristalle (89 %)

EI-Massenspektrum:
positive Ionen: m/z = 209 (M^+, 6.9 %), 208 ($[M - H]^+$, 8.6 %),
173 ($[M - Cl]^+$, 100 %), 145 ($[M - COCl]^+$, 55.1 %)

*6.2 Darstellung von tbda (**11**)*

2.56 g Bis-2-pyridylamin (15 mmol) werden in Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit 1.25 g (6 mmol) 2,5-Thiophendicarbonsäurechlorid in Dioxan versetzt. Die entstandene tief gelbe Lösung läßt man über Nacht rühren und filtriert anschließend den gebildeten Feststoff ab. Das Filtrat wird einkondensiert und über mehrere Stunden in Triethylamin gerührt. Der weiße Feststoff wird gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.
3.2 g weißes Pulver (45 %)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 6.63 (s, 2H, C_4H_2S)
7.13 (dt, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
7.32 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 4H, C_5H_4N)
7.66 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.35 (d, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz, 4H, C_5H_4N)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 163.45 (s, $C_{arom.}$-*C*O-N)
155.01 (s, C(O)-*C*-S)
149.55 (s, C_5H_4N)
143.25 (s, N-*C*-N)

138.61 (s, C_5H_4N)
132.04 (s, SC-*C*H-*C*H)
122.93 (s, C_5H_4N)
122.78 (s, C_5H_4N)

IR (KBr): 1666 s, 1593 m, 1558 s, 1520 m, 1481 s, 1451 s, 1435 s, 1375 w, 1353 m, 1335 s, 1311 m, 1249 m, 1198 w, 1147 m, 989 m, 767 s

EI-Massenspektrum (200°C):
positive Ionen: m/z = 478 (M^+, 13.4 %), 280 ($[M\text{-}py_2NCO]^+$, 100 %)

$C_{26}H_{18}N_6O_2S$ (478.53):

gef.:	C 64.99	H 3.93	N 16.95
ber.:	C 65.26	H 3.79	N 17.56

7. Komplexe mit tbda

*7.1 Darstellung von [Mn(tbda)](OAc)$_3$ˣ2 H_2O (**13a**)*

0.10 g tbda (0.21 mmol) werden in thf vorgelegt und mit 0.06 g Mangan(III)acetat Dihydrat (0.21 mmol) versetzt. Die rotbraune Lösung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abkondensiert und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.
0.08 g braunes Pulver (48 %)

IR (KBr): 3424 br, 3051 w, 1715 s, 1654 s, 1583 vs, 1526 s, 1474 s, 1434 vs, 1311 vs, 1280 w, 1147 s, 1096 s, 997 s, 773 s, 623 s

$C_{32}H_{31}N_6O_{10}S_2Mn$ (746.64):

gef.:	C 51.91	H 3.99	N 12.35
ber.:	C 51.48	H 4.18	N 11.26

*7.2 Darstellung von [Fe(tbda)](ClO_4)$_2$ˣ2 H_2O (**13b**)*

0.11 g tbda (0.22 mmol) werden in thf vorgelegt und mit 0.57 g Eisen(II)perchlorat (0.22 mmol) versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
0.07 g gelbes Pulver (28 %)

IR (KBr): 3418 br, 1662 vs, 1596 s, 1526 s, 1464 s, 1435 s,
1395 vs, 1283 vs, 1016 s, 772 s, 641 s, 503 s

$C_{34}Cl_4Fe_2H_{34}N_6O_{20}S$ (1132.24):

gef.:	C 36.45	H 2.44	N 6.21
ber.:	C 36.07	H 3.03	N 7.42

*7.3 Darstellung von [Co(tbda)][$CoBr_4$]ˣ1/2NEt_3 (**13c**)*

Zu einer Lösung aus 0.11 g tbda (0.23 mmol) in thf werden 0.05 g Cobalt(II)bromid (0.23 mmol) in thf gegeben. Nach 24 Stunden wird der gebildete, türkise Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
0.09 g türkisfarbenes Pulver (85 %)

IR (KBr): 3417 br, 1634 s, 1581 s, 1522 s, 1472 vs, 1434 s,
1323 s, 1280 s, 1232 m, 1158 m, 1018 m, 776 s,

$C_{29}H_{25.5}N_{6.5}O_4SCo_2Br_4$ (966.61):

gef.:	C 36.19	H 2.61	N 9.96
ber.:	C 36.04	H 2.66	N 9.42

*7.4 Darstellung von $[Ni_2Cl_4(tbda)] \cdot H_2O \cdot thf$ (**13d**)*

0.10 g tbda (0.21 mmol) werden in thf vorgelegt und mit 0.14 g $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ (0.21 mmol) versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt, der gebildete Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
0.07 g grünes Pulver (72 %)

IR (KBr): 3398 br, 3098 w, 1661 vs, 1601 vs, 1571 s, 1469 vs, 1440 vs, 1325 vs, 1282 vs, 1158 s, 1021 w, 785 s, 636 w,

$C_{28}Cl_4H_{28}N_6O_4S_2Ni_2$ (827.85):

gef.:	C 43.35	H 4.05	N 10.22
ber.:	C 43.53	H 3.41	N 10.15

*7.5 Darstellung von $[Zn(tbda)][ZnCl_4] \cdot 2H_2O$ (**13e**)*

0.10 g tbda (0.21 mmol) werden in thf vorgelegt und mit 0.03 g Zinkdichlorid (0.21 mmol) versetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
0.08 g weißes Pulver (49 %)

^{1}H-NMR (dmso-d^6): 6.80 (s, 2H, C_4H_2S)
7.34 (m, 8H, C_5H_4N)
7.85 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.29 (d, $^3J_{HH}$ = 4 Hz, 4H, C_5H_4N)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 163.45 (s, $C_{arom.}$-*C*O-N)
155.01 (s, C(O)-*C*-S)
149.55 (s, C_5H_4N)
143.25 (s, N-*C*-N)
138.61 (s, C_5H_4N)
132.04 (s, SC-*C*H-*C*H)
122.93 (s, C_5H_4N)

122.78 (s, C_5H_4N)

IR (KBr): 3459 br, 1673 s, 1602 s, 1571 m, 1520 m, 1480 s, 1466 s, 1443 s, 1319 s, 1282 s, 1158 m, 1093 m, 1027 s, 782 s

$C_{26}H_{22}N_6O_4SZn_2Cl_4$ (787.16):

gef.:	C 39.86	H 2.34	N 10.12
ber.:	C 39.67	H 2.82	N 10.68

8. Darstellung von 2,5-Bis[bis(2-pyridyl)phosphin]thiophen (bppt)

8.1 Darstellung von 2,5-Bis[bis(diethylamino)phosphin]thiophen

Zu 31 ml n-Butyllithium (50 mmol) in Diethylether werden bei –78°C mit 5.67 g (25 mmol) frisch destilliertem Dibromthiophen getropft und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Diese Lösung wird daraufhin tropfenweise mit 7.63 g (50 mmol) frisch destilliertem Bis(diethylamino)monochlorphosphin versetzt und über Nacht unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die ausgefallenen Lithiumsalze werden abfiltriert und das Filtrat eingeengt.
3.4 g hellrote Kristalle (43 %)

^{1}H-NMR (C_6D_6): 1.17 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6 Hz, 12H, $NCH_2C\mathit{H}_3$)
3.18 (m, 8H, $NC\mathit{H}_2CH_3$)
7.29 (s, 1H $C_4\mathit{H}_2S$)

^{31}P{ ^{1}H}-NMR (C_6D_6): 89.22 (s)

IR (KBr): 1664 s, 1602 s, 1560 s, 1506 m, 1453 s, 1249 m, 1153 m, 883 m, 842 m, 777 s

FAB-Massenspektrum (NBA):
positive Ionen: m/z = 330 ($[M - NEt]^+$, 10.5 %), 255 ($[M\text{-}P(NEt_2)_2]^+$, 42.4 %), 104 ($[PNEt_2]^+$, 100 %)

$C_{22}H_{42}N_4P_2SO$ (450.61):

gef.:	C 53.65	H 9.64	N 11.92
ber.:	C 53.31	H 9.84	N 12.43

8.2 Darstellung von 2,5-Bis(dichlorphosphin)thiophen

Durch eine Lösung von 3.4 g 2,5-Bis[bis(diethylamino)phosphin]thiophen (10 mmol) leitet man eine Stunde lang Chlorwasserstoff-Gas ein. Nach beendigter Reaktion werden die abgeschiedenen Ammoniumsalze abfiltriert, die Lösung eingeengt und das Rohprodukt sofort in die weitere Synthese eingesetzt.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6): 148 (s)

8.3 Darstellung von bppt

26.5 g 2-Brompyridin (0.168 mol) werden langsam zu einer Lösung aus 105 ml n-Butyllithium (0.168 mol) in 200 ml Diethylether bei –78°C getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man eine Stunde bei dieser Temperatur, tropft langsam 6.0 g 2,5-Bis(dichlorphosphin)thiophen (0.021 mol) zu und läßt über Nacht unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Dichlormethan ausgewaschen und aus Dichlormethan/n-Hexan umkristallisiert.
1.3 g goldgelbe Kristalle (10 %)

^{1}H-NMR (C_6D_6): 7.30 (d, $^{3}J_{PH}$ = 14 Hz, 2H, C_4H_2S)
7.39 (m, 4H, C_5H_4N)
7.91 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.26 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8 Hz, 4H, C_5H_4N)
8.68 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 19 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 5 Hz, 4H, C_5H_4N)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6): -17.61 (s)

EI-Massenspektrum (250 °C):
positive Ionen: m/z = 460 ($[M + 4]^+$, 1.4 %), 349 ($[M - P(py)]^+$, 18.0 %),
269 ($[M – P(py)_2]^+$, 100 %)

9. Metallkomplexe mit bppt

*9.1 Darstellung von $[Fe(bppt)_2](ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (**21**)*

0.15 g bppt (3.2 mmol) werden in thf vorgelegt und langsam mit 0.08 g Eisen(II)perchlorat (3.2 mmol) versetzt. Die Mischung wird über Nacht gerührt und der gebildete, tiefrote Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
0.09 g rotes Pulver (21 %)

IR (KBr): 3424 s, 3054 m, 1602 s, 1579 s, 1479 m, 1466 m, 1441 m, 1428 m, 1379 m, 1261 s, 1095 s, 1031 m, 802 m, 733 m, 612 s

$C_{48}Cl_2H_{52}N_8O_8P_4S_2Fe$ (1311.76):

gef.:	C 44.20	H 4.02	N 8.21
ber.:	C 43.95	H 4.00	N 8.54

10. Versuch der Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethylbis-(pyrazol-1-yl)]thiophen

10.1 *Darstellung von Bis(pyrazol-1-yl)keton*

In Anlehnung an die Literatur[51] werden 5 g Pyrazol (73.5 mmol) mit 10.25 ml Triethylamin (73.5 mmol) in absolutem Diethylether versetzt. Zu dieser Lösung werden nun 19 ml Phosgen (1.93 M Lösung in Toluol, 36.7 mmol) getropft, für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird bis auf ein Drittel eingeengt, mit n-Hexan versetzt und zur Kristallisation kühl gelagert.
9.06 g farblose Kristalle (76 %)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 6.47 (s, 2H)
7.82 (s, 2H)
8.65 (s, 2H)

10.2 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethylbis-(pyrazol-1-yl)]thiophen

3.8 ml n-Butyllithium (6.1 mmol) werden in 20 ml n-Hexan vorgelegt und mit einer equimolaren Menge tmeda (0.71 g) versetzt. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur langsam 0.43 g frisch destilliertes Thiophen (5.1 mmol) in n-Hexan gegeben und eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird dieses Gemisch zu einer Lösung aus 2.35 g Bispyrazolylketon (12.8 mmol) getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
Man hydrolysiert mit Eiswasser, neutralisiert mit wenig $HCl_{conc.}$, filtriert den Niederschlag und wäscht solange mit Diethylether bis ein weißes Pulver zurück bleibt.
1.10 g weißes Pulver (47%)

11. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-ethoxymethyl-2-imidazoly)l]thiophen (23a)

11.1 *Darstellung von Bis-N-(ethoxymethyl)-2-imidazolylketon*

Analog der Literaturvorschrift[56] werden 12.04 g N-Ethoxymethylimidazol (0.095 mol) in 150 ml thf vorgelegt und langsam bei –78°C mit 59 ml n-Butyllithium (0.095 mol) versetzt, 30 min gerührt und anschließend mittels Kanüle in eine Lösung aus 5.64 g Diethylcarbonat in 50 ml thf bei gleicher Temperatur überführt. Man läßt solange erwärmen bis sich ein weißer Niederschlag bildet und quencht die Reaktion mit Trockeneis. Das Gemisch wir über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel abkondensiert und der zurückbleibende orange-farbene Schaum mit Diethylether und Wasser ausgeschüttelt. Der in der wäßrigen Phase verbliebene Feststoff wird ebenfalls gründlich mit Diethylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumcarbonat getrocknet und einkondensiert.
Das resultierende orange Öl stellt ein Gemisch aus 2- und 4-substituiertem Imidazol dar und wird daraufhin säulenchromatographisch gereinigt (2.5 % Triethylamin, 2 % Methanol in Diethylether auf Kieselgel).
2.4 g oranges Öl (9 %)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.09 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH_3)
3.44 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 2H, $CH_3C\mathit{H}_2$-O)
5.68 (s, 2H, O-CH_2-N)
7.27 (s, 2H, Imidazol)
7.30 (s, 2H, Imidazol)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 15.12 (s, $\mathit{C}H_3$)
65.38 (s, $CH_3\mathit{C}H_2$-O)
124.99 (s, O-$\mathit{C}H_2$-N)
131.08 (s, N-CH-CH)
135.42 (s, N-*C*-N)
142.95 (s, N-CH-CH)
174.32 (s, C-*C*(O)-C)

*11.2 Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis(2-imidazolyl-N-ethoxymethyl)]thiophen (**23a**)*

Zu einer Lösung aus 5.3 ml n-Butyllithium (8.4 mmol) und 0.98 g Tetramethylethylendiamin in Hexan werden 0.36 g frisch destilliertes Thiophen (4.2 mmol) gegeben und eine Stunde lang zum Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird zu einer Lösung aus 2.35 g Bis(N-Ethoxymethyl-2-imidazolyl)keton (8.4 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird vom resultierenden hochviskosen Rückstand abdekantiert, dieser in Wasser gelöst und mit Diethylether und Dichlormethan gewaschen. Die wäßrige Phase wird anschließend einkondensiert.
0.6 g gelbes Öl (11%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 0.98 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 12H)
3.34 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 8H)
5.58 (s, 8H)
6.87 (s, 2H)
7.16 (s, 4H)
7.21 (s, 2H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 14.31 (s, *C*H_3)
65.08 (s, *C*H_2)
76.24 (s, *C*-OH)
122.46 (s, N-CH*2*-O)
123.48 (s, *C*H-*C*H aus Thiophen)
127.39 (s, CH-*C*H-N aus Imidazol)
137.23 (s, *C*H-CH-N aus Imidazol)
143.76 (s, N-*C*(COH)-N aus Imidazol)
165.58 (s, S-*C*-(COH)-CH)

FAB-Massenspektrum:
positive Ionen: m/z = 535 ($[M - Et_3]^+$, 25.0 %), 518 ($[M - Im]^+$, 3.7 %),
359 ($[M – C(OH)Im_2]^+$, 16.4 %), 289 ($[M - 2Im - 2OEt]^+$, 6.7 %)

12. Darstellung von 2,5-Bis[hydroxymethyl-bis-(N-methyl-2-imidazoly)l]thiophen (23b)

4.7 g N-Methylimidazol (0.06 mol) werden bei –60 °C in Diethylether vorgelegt und tropfenweise mit 36 ml einer 1.6 molaren Lösung aus Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man das Gemisch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur rühren und gibt anschließend langsam eine Lösung von 3.8 g frisch sublimiertem 2,5-Thiophendicarbonsäuredichlorid (0.01 mol) in Diethylether hinzu. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Aceton gewaschen, in Methanol aufgenommen und mit einer verdünnten HCl-Lösung neutralisiert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein hell-beiger Feststoff.
6.3 g beiges Pulver (18 %)

^{1}H-NMR (CD_3OD): 3.37 (s, 12H, CH_3)
6.45 (s, 2H, C_4H_2S)
6.68 (s, 4H, Imidazol)
6.91 (s, 4H, Imidazol)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 15.12 (s, CH_3)
65.38 (s, CH_3CH_2-O)

IR (KBr): 1666 s, 1593 m, 1558 s, 1520 m, 1481 s, 1451 s, 1435 s,
1375 w, 1353 m, 1335 s, 1311 m, 1249 m, 1198 w, 1147 m, 989 m,
767 s

EI-Massenspektrum:
positive Ionen: m/z = 300 ($[M - Im_2]^+$, 14.3 %), 272 ($[M - COIm_2]^+$, 26.5 %),
191 ($[Im_2COH]$+, 7.8 %)

$C_{22}H_{34}N_8O_8SLi_2$ (584.51):

gef.:	C 45.45	H 5.79	N 19.11
ber.:	C 45.21	H 5.86	N 19.17

V. Anhang

1. Kristallstrukturdaten von $[Cu_2(bhmpt)_2](ClO_4)_4 \cdot 3thf \cdot 1.5H_2O$

Die Röntgenstrukturanalyse von $[Cu_2(bhmpt)_2](ClO_4)_4 \cdot 3thf \cdot 1.5H_2O$ wurde freundlicherweise von *W. Frank*[a] durchgeführt. Die im folgenden aufgeführten Daten wurden dankenswerterweise von ihm zur Verfügung gestellt.

Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **3b**

Summenformel	$(C_{64}H_{67}Cl_4Cu_2N_8O_{24.5}S_2)$
Molekulargewicht [g/mol]	1673.26
Kristallabmessungen [mm]	0.32 x 0.45 x 0.61
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
z	2
Gitterkonstanten	a = 13.787(3) Å
	b = 15.753 Å
	c = 19.182 Å
	α = 89.69(2)°
	β = 81.12(2)°
	γ = 65.85(2)°
Zellvolumen [$Å^3$]	3748.2(12)
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.40
Strahlung [Å]	Mo-K_α; 0.71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.847
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich 2Θ [°]	$3.26 \leq \Theta \leq 50.0$

[a] Prof. Dr. W. Frank, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Indexbereiche	$-19 \leq h \leq 16,\ -20 \leq k \leq 18,\ -27 \leq l \leq 27$
gesammelte Reflexe	76976
unabhängige Reflexe	20254
beobachtete Reflexe	7640
R1; wR_2 [%]	18.47; 5.53
Goodness of fit	0.790

Tabelle 8: *Atomkoordinaten mit Standardabweichung und isotrope Auslenkungsparameter*

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
Cu1	-0.15922(4)	0.96867(3)	-0.20269(2)	0.05188(14)
Cu2	0.16219(4)	0.53147(4)	-0.24437(2)	0.05258(14)
S1	0.13571(8)	0.76997(7)	-0.20640(4)	0.0558(3)
S2	-0.12864(8)	0.72691(7)	-0.17459(4)	0.0521(3)
O1	-0.0121(2)	0.94362(17)	-0.22112(10)	0.0520(7)
H1	0.0190	0.9497	-0.1889	0.40(7)
O2	0.3850(2)	0.6294(2)	-0.15497(15)	0.0820(9)
H2	0.3698	0.6851	-0.1592	0.123
O3	0.01555(19)	0.55661(17)	-0.22662(11)	0.0502(6)
H1	-0.0129	0.5487	-0.1872	0.45(8)
O4	-0.3698(2)	0.86243(19)	-0.05894(12)	0.0663(8)
H4	-0.3550	0.8070	-0.0668	0.099
N1	-0.1369(3)	0.9426(2)	-0.30727(13)	0.0508(8)
C13	0.1545(4)	0.9860(3)	-0.3763(2)	0.0743(13)
H13	0.1768	0.9375	-0.4108	0.068(12)
N3	0.3213(3)	0.4754(2)	-0.26095(15)	0.0566(8)
N4	0.1602(3)	0.5640(2)	-0.14218(13)	0.0528(8)
N5	0.1329(3)	0.5607(2)	-0.34248(13)	0.0556(9)
N6	-0.0654(3)	0.4481(3)	-0.25225(17)	0.0686(9)
N7	-0.3185(2)	1.0233(2)	-0.17858(13)	0.0516(8)
N8	-0.1480(3)	0.9314(2)	-0.10222(12)	0.0502(8)
C1	0.0441(3)	0.9148(3)	-0.28934(16)	0.0495(9)
C2	0.1368(3)	0.8210(3)	-0.28664(16)	0.0519(10)
C3	0.2267(3)	0.7661(3)	-0.3328(2)	0.0726(13)
H3	0.2424	0.7814	-0.3788	0.087
C4	0.2936(4)	0.6839(3)	-0.3045(2)	0.0738(13)
H4	0.3571	0.6396	-0.3300	0.089
C5	0.2556(3)	0.6760(3)	-0.23586(18)	0.0570(10)
C6	0.3122(3)	0.6043(3)	-0.18510(19)	0.0595(10)
C7	-0.0328(3)	0.9105(3)	-0.33818(16)	0.0487(9)
C8	-0.0026(4)	0.8782(3)	-0.40850(18)	0.0687(12)
H8	0.0692	0.8566	-0.4300	0.082
C9	-0.0797(4)	0.8784(3)	-0.44643(19)	0.0757(13)
H9	-0.0600	0.8567	-0.4937	0.091
C10	-0.1849(4)	0.9106(3)	-0.41478(18)	0.0710(13)
H10	-0.2379	0.9112	-0.4397	0.085
C11	-0.2100(3)	0.9418(3)	-0.34531(18)	0.0650(12)
H11	-0.2815	0.9637	-0.3234	0.078

C12	0.0880(3)	0.9868(3)	-0.31453(18)	0.0550(10)
N2	0.0588(3)	1.0579(3)	-0.26729(17)	0.0720(10)
C14	0.0914(5)	1.1269(4)	-0.2766(3)	0.0976(17)
H14	0.0683	1.1750	-0.2418	0.117
C15	0.1584(5)	1.1271(4)	-0.3370(3)	0.1021(18)
H15	0.1828	1.1741	-0.3433	0.123
C16	0.1882(4)	1.0580(4)	-0.3869(2)	0.0885(16)
H16	0.2317	1.0580	-0.4291	0.106
C17	0.3773(3)	0.5089(3)	-0.2254(2)	0.0613(11)
C18	0.4866(4)	0.4594(4)	-0.2264(3)	0.0853(14)
H18	0.5237	0.4822	-0.2007	0.102
C19	0.5401(4)	0.3759(4)	-0.2660(3)	0.0968(17)
H19	0.6136	0.3416	-0.2673	0.116
C20	0.4841(4)	0.3443(4)	-0.3032(3)	0.0899(16)
H20	0.5197	0.2890	-0.3313	0.108
C21	0.3761(4)	0.3932(3)	-0.2992(2)	0.0674(12)
H21	0.3386	0.3694	-0.3237	0.081
C22	0.2287(3)	0.5976(3)	-0.12446(18)	0.0548(10)
C23	0.2192(4)	0.6307(3)	-0.0553(2)	0.0736(13)
H23	0.2668	0.6540	-0.0434	0.088
C24	0.1375(4)	0.6280(3)	-0.0050(2)	0.0811(15)
H24	0.1291	0.6508	0.0412	0.097
C25	0.0693(4)	0.5925(3)	-0.02244(19)	0.0728(13)
H25	0.0147	0.5901	0.0115	0.087
C26	0.0823(3)	0.5599(3)	-0.09150(17)	0.0629(11)
H26	0.0365	0.5345	-0.1035	0.075
C27	-0.0455(3)	0.5887(3)	-0.28043(16)	0.0474(9)
C28	-0.1379(3)	0.6820(3)	-0.25416(16)	0.0491(9)
C29	-0.2304(3)	0.7380(3)	-0.27646(19)	0.0666(12)
H29	-0.2499	0.7256	-0.3183	0.080
C30	-0.2942(3)	0.8169(3)	-0.23009(19)	0.0651(11)
H30	-0.3600	0.8618	-0.2382	0.078
C31	-0.2503(3)	0.8208(3)	-0.17282(17)	0.0498(9)
C32	-0.3001(3)	0.8893(3)	-0.10752(16)	0.0524(10)
C33	0.0280(3)	0.5950(3)	-0.34796(16)	0.0498(9)
C34	-0.0085(4)	0.6327(3)	-0.40915(18)	0.0723(13)
H34	-0.0814	0.6566	-0.4123	0.087
C35	0.0670(5)	0.6338(4)	-0.4658(2)	0.0835(15)
H35	0.0445	0.6591	-0.5075	0.100
C36	0.1734(5)	0.5982(4)	-0.4608(2)	0.0857(15)
H36	0.2241	0.5982	-0.4990	0.103
C37	0.2051(4)	0.5622(3)	-0.39848(19)	0.0755(13)
H37	0.2778	0.5383	-0.3947	0.091
C38	-0.0925(3)	0.5186(3)	-0.29521(17)	0.0550(10)
C39	-0.1593(4)	0.5205(3)	-0.3427(2)	0.0766(13)
H39	-0.1793	0.5683	-0.3734	0.092
C40	-0.1962(4)	0.4510(4)	-0.3445(2)	0.0914(16)
H40	-0.2414	0.4528	-0.3763	0.110
C41	-0.1674(5)	0.3805(4)	-0.3006(3)	0.0986(16)
H41	-0.1914	0.3334	-0.3021	0.118

C42	-0.1017(5)	0.3806(4)	-0.2536(3)	0.0962(16)
H42	-0.0818	0.3336	-0.2223	0.115
C43	-0.3692(3)	0.9863(3)	-0.12997(16)	0.0515(10)
C44	-0.4759(3)	1.0329(3)	-0.10316(19)	0.0710(12)
H44	-0.5086	1.0072	-0.0684	0.085
C45	-0.5354(4)	1.1179(4)	-0.1275(2)	0.0914(16)
H45	-0.6088	1.1492	-0.1104	0.110
C46	-0.4851(4)	1.1552(3)	-0.1769(2)	0.0898(16)
H46	-0.5235	1.2127	-0.1940	0.108
C47	-0.3763(4)	1.1067(3)	-0.20136(19)	0.0682(12)
H47	-0.3419	1.1327	-0.2347	0.082
C48	-0.2107(3)	0.8913(3)	-0.06937(16)	0.0493(9)
C49	-0.1892(3)	0.8497(3)	-0.00635(17)	0.0634(11)
H49	-0.2323	0.8218	0.0161	0.076
C50	-0.1049(4)	0.8496(3)	0.02292(19)	0.0735(13)
H50	-0.0901	0.8213	0.0650	0.088
C52	-0.0661(3)	0.9323(3)	-0.07198(17)	0.0587(11)
H52	-0.0244	0.9618	-0.0939	0.070
C51	-0.0427(4)	0.8913(3)	-0.00996(18)	0.0697(12)
H51	0.0149	0.8918	0.0094	0.084
Gegenionen				
Cl1	0.17367(10)	0.30764(9)	-0.16937(6)	0.0716(3)
O11	0.0614(3)	0.3467(3)	-0.14416(17)	0.1211(14)
O12	0.1888(3)	0.3539(3)	-0.2281(2)	0.1486(18)
O13	0.2234(4)	0.3230(3)	-0.1158(3)	0.178(2)
O14	0.2135(4)	0.2124(3)	-0.1828(2)	0.1281(14)
Cl2	0.2161(2)	0.31208(16)	-0.46101(9)	0.1287(7)
O21	0.2217(9)	0.2316(6)	-0.4747(3)	0.287(5)
O22	0.1143(9)	0.3681(8)	-0.4252(6)	0.372(7)
O23	0.2369(6)	0.3438(7)	-0.5243(4)	0.286(5)
O24	0.2886(6)	0.3075(5)	-0.4218(3)	0.243(3)
Cl3	0.18429(11)	0.79806(9)	0.13322(6)	0.0770(3)
O31	0.2242(5)	0.8210(5)	0.0696(3)	0.212(3)
O32	0.0790(4)	0.8088(5)	0.1335(2)	0.179(2)
O33	0.1817(4)	0.8525(4)	0.1877(3)	0.192(3)
O34	0.2438(6)	0.7095(4)	0.1389(3)	0.212(3)
Cl4	0.21966(13)	0.81576(11)	-0.58439(6)	0.0948(4)
O41	0.1127(5)	0.8671(6)	-0.5855(3)	0.259(4)
O42	0.2824(4)	0.8330(3)	-0.6384(2)	0.169(2)
O43	0.2372(5)	0.8379(4)	-0.5198(2)	0.189(2)
O44	0.2497(6)	0.7220(4)	-0.5874(3)	0.201(3)
Lösungsmittel	T = thf; W = H_2O			
O1T	0.3679(8)	0.8031(4)	-0.1471(6)	0.278(4)
C1T	0.356(2)	0.8713(13)	-0.1935(7)	0.253(9)
H1T1	0.3032	0.8753	-0.2225	0.304
H1T2	0.4245	0.8582	-0.2242	0.304
C2T	0.322(2)	0.9558(8)	-0.1517(13)	0.281(11)
H2T1	0.2453	0.9921	-0.1474	0.337
H2T2	0.3599	0.9933	-0.1712	0.337
C3T	0.353(3)	0.9214(14)	-0.0845(11)	0.328(11)
H3T1	0.4302	0.8954	-0.0860	0.393

H3T2	0.3173	0.9689	-0.0460	0.393
C4T	0.312(2)	0.8507(14)	-0.0808(8)	0.339(12)
H4T1	0.3319	0.8116	-0.0416	0.407
H4T2	0.2341	0.8767	-0.0784	0.407
C1TA	0.4243(11)	0.8490(13)	-0.1862(11)	0.294(12)
H1T3	0.4743	0.8098	-0.2263	0.353
H1T4	0.4630	0.8699	-0.1572	0.353
C2TA	0.3353(13)	0.9271(11)	-0.2085(8)	0.179(7)
H2T3	0.3144	0.9096	-0.2504	0.215
H2T4	0.3533	0.9800	-0.2178	0.215
C3TA	0.2508(9)	0.9473(7)	-0.1469(7)	0.129(4)
H3T3	0.2277	1.0105	-0.1275	0.155
H3T4	0.1889	0.9406	-0.1600	0.155
C4TA	0.2955(15)	0.8820(9)	-0.0963(6)	0.193(7)
H4T3	0.2414	0.8680	-0.0661	0.232
H4T4	0.3349	0.9025	-0.0675	0.232
O2T	-0.3568(6)	0.6871(4)	-0.0584(3)	0.231(3)
C5T	-0.3202(10)	0.6118(7)	-0.1057(5)	0.251(5)
H5T1	-0.2424	0.5794	-0.1110	0.301
H5T2	-0.3391	0.6317	-0.1516	0.301
C6T	-0.3688(9)	0.5530(6)	-0.0795(5)	0.212(4)
H6T1	-0.3146	0.4903	-0.0772	0.254
H6T2	-0.4179	0.5505	-0.1099	0.254
C7T	-0.4270(9)	0.5918(7)	-0.0094(6)	0.220(5)
H7T1	-0.5037	0.6103	-0.0076	0.264
H7T2	-0.4022	0.5465	0.0255	0.264
C8T	-0.4060(10)	0.6686(8)	0.0032(4)	0.250(5)
H8T1	-0.4728	0.7220	0.0206	0.300
H8T2	-0.3596	0.6559	0.0387	0.300
O3T	-0.4778(18)	0.995(2)	-0.3361(10)	0.263(11)
C9T	-0.535(2)	1.0810(17)	-0.3661(18)	0.311(13)
H9T1	-0.5283	1.1330	-0.3437	0.373
H9T2	-0.6107	1.0941	-0.3631	0.373
C10T	-0.479(3)	1.060(2)	-0.4385(15)	0.351(15)
H10A	-0.4025	1.0447	-0.4430	0.421
H10B	-0.5119	1.1085	-0.4699	0.421
C11T	-0.504(3)	0.979(2)	-0.4449(12)	0.351(15)
H11A	-0.4524	0.9359	-0.4826	0.422
H11B	-0.5753	0.9987	-0.4567	0.422
C12T	-0.498(2)	0.9327(17)	-0.3782(16)	0.295(12)
H12A	-0.5660	0.9290	-0.3595	0.354
H12B	-0.4403	0.8707	-0.3833	0.354
O1W	0.5277(14)	0.6747(15)	-0.2545(11)	0.315(9)
O2W	-0.534(5)	1.120(3)	-0.353(2)	0.29(2)
O3W	-0.512(4)	0.989(4)	-0.3374(18)	0.208(16)
O4T	0.4954(16)	0.696(2)	-0.4835(14)	0.90(3)
C13T	0.516(2)	0.710(2)	-0.4142(15)	0.84(3)
H13A	0.5592	0.7462	-0.4157	1.009
H13B	0.4499	0.7415	-0.3811	1.009
C14T	0.5749(16)	0.617(3)	-0.3959(12)	0.84(3)

H14A	0.5660	0.6131	-0.3450	1.010
H14B	0.6511	0.5953	-0.4148	1.010
C15T	0.527(3)	0.565(2)	-0.4282(18)	0.84(3)
H15A	0.4880	0.5425	-0.3922	1.006
H15B	0.5828	0.5122	-0.4570	1.006
C16T	0.453(2)	0.628(3)	-0.4726(17)	0.88(3)
H16A	0.4569	0.5964	-0.5168	1.053
H16B	0.3793	0.6551	-0.4480	1.053
O4W	0.522(2)	0.563(3)	-0.4410(19)	0.62(4)

Tabelle 9: *Interatomare Abstände mit Standardabweichung*

Atome		**Bindungslänge [Å]**	**Atome**		**Bindungslänge [Å]**
Cu1	O1	1.877(3)	C15	C16	1.341(7)
Cu1	N7	1.980(3)	C15	H15	0.9300
Cu1	N1	2.001(3)	C16	H16	0.9300
Cu1	N8	2.022(2)	C17	C18	1.381(6)
Cu1	O33	2.716(6)	C18	C19	1.376(7)
Cu2	O3	1.869(2)	C18	H18	0.9300
Cu2	N3	1.974(3)	C19	C20	1.357(7)
Cu2	N5	1.998(3)	C19	H19	0.9300
Cu2	N4	2.022(3)	C20	C21	1.358(6)
Cu2	O12	2.691(4)	C20	H20	0.9300
S1	C5	1.721(4)	C21	H21	0.9300
S1	C2	1.733(3)	C22	C23	1.395(5)
S2	C31	1.719(4)	C23	C24	1.380(6)
S2	C28	1.730(3)	C23	H23	0.9300
O1	C1	1.387(4)	C24	C25	1.355(6)
O1	H1	0.8300	C24	H24	0.9300
O2	C6	1.416(4)	C25	C26	1.382(5)
O2	H2	0.8200	C25	H25	0.9300
O3	C27	1.394(4)	C26	H26	0.9300
O3	H1	0.8300	C27	C28	1.522(5)
O4	C32	1.423(4)	C27	C38	1.539(5)
O4	H4	0.8200	C27	C33	1.546(5)
N1	C11	1.335(5)	C28	C29	1.353(5)
N1	C7	1.347(4)	C29	C30	1.409(5)
C13	C12	1.377(5)	C29	H29	0.9300
C13	C16	1.394(6)	C30	C31	1.346(5)
C13	H13	0.9300	C30	H30	0.9300
N3	C21	1.351(5)	C31	C32	1.532(5)
N3	C17	1.357(5)	C32	C43	1.535(5)
N4	C22	1.341(5)	C32	C48	1.538(5)
N4	C26	1.354(5)	C33	C34	1.383(5)
N5	C33	1.342(5)	C34	C35	1.389(6)
N5	C37	1.354(5)	C34	H34	0.9300
N6	C38	1.341(5)	C35	C36	1.359(6)
N6	C42	1.349(6)	C35	H35	0.9300
N7	C47	1.340(5)	C36	C37	1.376(6)
N7	C43	1.351(4)	C36	H36	0.9300
N8	C48	1.348(4)	C37	H37	0.9300

N8	C52	1.352(5)	C38	C39	1.383(5)
C1	C2	1.515(5)	C39	C40	1.387(6)
C1	C12	1.535(5)	C39	H39	0.9300
C1	C7	1.540(5)	C40	C41	1.355(7)
C2	C3	1.364(5)	C40	H40	0.9300
C3	C4	1.412(6)	C41	C42	1.374(7)
C3	H3	0.9300	C41	H41	0.9300
C4	C5	1.364(5)	C42	H42	0.9300
C4	H4	0.9300	C43	C44	1.361(5)
C5	C6	1.528(5)	C44	C45	1.377(6)
C6	C17	1.534(6)	C44	H44	0.9300
C6	C22	1.541(5)	C45	C46	1.361(6)
C7	C8	1.383(5)	C45	H45	0.9300
C8	C9	1.377(6)	C46	C47	1.380(6)
C8	H8	0.9300	C46	H46	0.9300
C9	C10	1.363(6)	C47	H47	0.9300
C9	H9	0.9300	C48	C49	1.386(5)
C10	C11	1.365(5)	C49	C50	1.366(6)
C10	H10	0.9300	C49	H49	0.9300
C11	H11	0.9300	C50	C51	1.361(6)
C12	N2	1.328(5)	C50	H50	0.9300
N2	C14	1.337(6)	C52	C51	1.370(5)
C14	C15	1.367(6)	C52	H52	0.9300
C14	H14	0.9300	C51	H51	0.9300
Gegenionen und Lösungsmittel					
Cl1	O12	1.373(3)	C4TA	H4T4	0.9700
Cl1	O14	1.380(4)	O2T	C8T	1.362(6)
Cl1	O13	1.393(4)	O2T	C5T	1.366(7)
Cl1	O11	1.415(4)	O2T	H4	1.9046
Cl2	O21	1.265(6)	C5T	C6T	1.400(8)
Cl2	O24	1.320(5)	C5T	H5T1	0.9700
Cl2	O23	1.344(5)	C5T	H5T2	0.9700
Cl2	O22	1.384(9)	C6T	C7T	1.449(8)
Cl3	O34	1.312(5)	C6T	H6T1	0.9700
Cl3	O33	1.343(4)	C6T	H6T2	0.9700
Cl3	O31	1.369(4)	C7T	C8T	1.385(8)
Cl3	O32	1.390(4)	C7T	H7T1	0.9700
Cl4	O42	1.345(4)	C7T	H7T2	0.9700
Cl4	O44	1.360(6)	C8T	H8T1	0.9700
Cl4	O41	1.364(6)	C8T	H8T2	0.9700
Cl4	O43	1.371(4)	O3T	C12T	1.421(10)
O1T	C1T	1.365(9)	O3T	C9T	1.426(10)
O1T	C1TA	1.402(10)	C9T	C10T	1.450(10)
O1T	C4T	1.417(9)	C9T	H9T1	0.9700
O1T	C4TA	1.479(9)	C9T	H9T2	0.9700
O1T	H2	1.8645	C10T	C11T	1.462(10)
C1T	C2T	1.421(9)	C10T	H10A	0.9700
C1T	H1T1	0.9700	C10T	H10B	0.9700
C1T	H1T2	0.9700	C11T	C12T	1.467(10)
C2T	C3T	1.451(10)	C11T	H11A	0.9700

C2T	H2T1	0.9700	C11T	H11B	0.9700
C2T	H2T2	0.9700	C12T	H12A	0.9700
C3T	C4T	1.437(10)	C12T	H12B	0.9700
C3T	H3T1	0.9700	O4T	C16T	1.410(10)
C3T	H3T2	0.9700	O4T	C13T	1.441(10)
C4T	H4T1	0.9700	C13T	C14T	1.425(10)
C4T	H4T2	0.9700	C13T	H13A	0.9700
C1TA	C2TA	1.458(10)	C13T	H13B	0.9700
C1TA	H1T3	0.9700	C14T	C15T	1.435(10)
C1TA	H1T4	0.9700	C14T	H14A	0.9700
C2TA	C3TA	1.460(9)	C14T	H14B	0.9700
C2TA	H2T3	0.9700	C15T	C16T	1.476(10)
C2TA	H2T4	0.9700	C15T	H15A	0.9700
C3TA	C4TA	1.427(10)	C15T	H15B	0.9700
C3TA	H3T3	0.9700	C16T	H16A	0.9700
C3TA	H3T4	0.9700	C16T	H16B	0.9700
C4TA	H4T3	0.9700			

Tabelle 10: *Ausgewählte Bindungswinkel mit Standardabweichung*

Atome	**Winkel [°]**	**Atome**	**Winkel [°]**
O1-Cu1-N7	167.44(12)	C17-C18-H18	120.3
O1-Cu1-N1	82.89(12)	C20-C19-C18	119.1(5)
N7-Cu1-N1	101.48(12)	C20-C19-H19	120.4
O1-Cu1-N8	90.84(11)	C18-C19-H19	120.4
N7-Cu1-N8	90.09(12)	C19-C20-C21	120.1(5)
N1-Cu1-N8	153.85(12)	C19-C20-H20	120.0
O1-Cu1-O33	82.70(13)	C21-C20-H20	120.0
N7-Cu1-O33	84.80(14)	N3-C21-C20	122.2(5)
N1-Cu1-O33	104.33(15)	N3-C21-H21	118.9
N8-Cu1-O33	99.98(15)	C20-C21-H21	118.9
O3-Cu2-N3	167.01(13)	N4-C22-C23	121.1(4)
O3-Cu2-N5	82.68(12)	N4-C22-C6	116.6(3)
N3-Cu2-N5	100.88(13)	C23-C22-C6	122.1(4)
O3-Cu2-N4	91.66(12)	C24-C23-C22	118.6(4)
N3-Cu2-N4	90.19(13)	C24-C23-H23	120.7
N5-Cu2-N4	154.53(13)	C22-C23-H23	120.7
O3-Cu2-O12	83.76(12)	C25-C24-C23	120.5(4)
N3-Cu2-O12	83.25(14)	C25-C24-H24	119.8
N5-Cu2-O12	107.20(14)	C23-C24-H24	119.8
N4-Cu2-O12	96.76(14)	C24-C25-C26	118.9(4)
C5-S1-C2	92.79(18)	C24-C25-H25	120.5
C31-S2-C28	91.78(18)	C26-C25-H25	120.5
C1-O1-Cu1	119.0(2)	N4-C26-C25	121.7(4)
C1-O1-H1	120.5	N4-C26-H26	119.2
Cu1-O1-H1	120.5	C25-C26-H26	119.2
C6-O2-H2	109.5	O3-C27-C28	108.0(3)
C27-O3-Cu2	119.2(2)	O3-C27-C38	108.2(3)
C27-O3-H1	120.4	C28-C27-C38	108.8(3)
Cu2-O3-H1	120.4	O3-C27-C33	109.3(3)

C32-O4-H4	109.5	C28-C27-C33	112.9(3)
C11-N1-C7	119.0(3)	C38-C27-C33	109.4(3)
C11-N1-Cu1	126.9(3)	C29-C28-C27	135.3(3)
C7-N1-Cu1	113.3(2)	C29-C28-S2	110.5(3)
C12-C13-C16	119.8(4)	C27-C28-S2	114.2(2)
C12-C13-H13	120.1	C28-C29-C30	113.4(3)
C16-C13-H13	120.1	C28-C29-H29	123.3
C21-N3-C17	118.0(4)	C30-C29-H29	123.3
C21-N3-Cu2	119.7(3)	C31-C30-C29	113.2(4)
C17-N3-Cu2	121.4(3)	C31-C30-H30	123.4
C22-N4-C26	119.2(3)	C29-C30-H30	123.4
C22-N4-Cu2	120.9(2)	C30-C31-C32	128.5(4)
C26-N4-Cu2	119.6(3)	C30-C31-S2	111.2(3)
C33-N5-C37	119.2(3)	C32-C31-S2	120.0(3)
C33-N5-Cu2	114.0(2)	O4-C32-C31	111.0(3)
C37-N5-Cu2	126.0(3)	O4-C32-C43	106.8(3)
C38-N6-C42	122.3(4)	C31-C32-C43	109.4(3)
C47-N7-C43	118.4(3)	O4-C32-C48	108.0(3)
C47-N7-Cu1	119.6(3)	C31-C32-C48	110.0(3)
C43-N7-Cu1	121.1(3)	C43-C32-C48	111.5(3)
C48-N8-C52	119.1(3)	N5-C33-C34	121.7(3)
C48-N8-Cu1	120.1(2)	N5-C33-C27	113.9(3)
C52-N8-Cu1	119.9(2)	C34-C33-C27	124.4(4)
O1-C1-C2	107.9(3)	C33-C34-C35	118.1(4)
O1-C1-C12	107.7(3)	C33-C34-H34	121.0
C2-C1-C12	109.8(3)	C35-C34-H34	121.0
O1-C1-C7	109.6(3)	C36-C35-C34	120.5(4)
C2-C1-C7	112.3(3)	C36-C35-H35	119.8
C12-C1-C7	109.5(3)	C34-C35-H35	119.8
C3-C2-C1	134.8(3)	C35-C36-C37	119.0(4)
C3-C2-S1	109.7(3)	C35-C36-H36	120.5
C1-C2-S1	115.4(2)	C37-C36-H36	120.5
C2-C3-C4	113.9(3)	N5-C37-C36	121.6(4)
C2-C3-H3	123.1	N5-C37-H37	119.2
C4-C3-H3	123.1	C36-C37-H37	119.2
C5-C4-C3	113.2(4)	N6-C38-C39	117.9(4)
C5-C4-H4	123.4	N6-C38-C27	112.0(3)
C3-C4-H4	123.4	C39-C38-C27	130.0(4)
C4-C5-C6	128.2(4)	C38-C39-C40	119.9(4)
C4-C5-S1	110.4(3)	C38-C39-H39	120.0
C6-C5-S1	120.9(3)	C40-C39-H39	120.0
O2-C6-C5	111.1(3)	C41-C40-C39	120.9(5)
O2-C6-C17	107.6(3)	C41-C40-H40	119.5
C5-C6-C17	109.7(3)	C39-C40-H40	119.5
O2-C6-C22	108.0(3)	C40-C41-C42	118.0(5)
C5-C6-C22	110.2(3)	C40-C41-H41	121.0
C17-C6-C22	110.2(3)	C42-C41-H41	121.0
N1-C7-C8	120.2(3)	N6-C42-C41	120.9(5)
N1-C7-C1	114.5(3)	N6-C42-H42	119.5
C8-C7-C1	125.2(3)	C41-C42-H42	119.5

C9-C8-C7	119.4(4)	N7-C43-C44	121.3(4)
C9-C8-H8	120.3	N7-C43-C32	116.2(3)
C7-C8-H8	120.3	C44-C43-C32	122.4(3)
C10-C9-C8	120.1(4)	C43-C44-C45	120.1(4)
C10-C9-H9	120.0	C43-C44-H44	120.0
C8-C9-H9	120.0	C45-C44-H44	120.0
C9-C10-C11	117.9(4)	C46-C45-C44	118.9(4)
C9-C10-H10	121.1	C46-C45-H45	120.5
C11-C10-H10	121.1	C44-C45-H45	120.5
N1-C11-C10	123.3(4)	C45-C46-C47	119.0(4)
N1-C11-H11	118.3	C45-C46-H46	120.5
C10-C11-H11	118.3	C47-C46-H46	120.5
N2-C12-C13	117.4(4)	N7-C47-C46	122.2(4)
N2-C12-C1	113.0(3)	N7-C47	H47
C13-C12-C1	129.6(4)	C46-C47-H47	118.9
C12-N2-C14	123.4(4)	N8-C48-C49	120.1(4)
N2-C14-C15	120.4(5)	N8-C48-C32	116.8(3)
N2-C14-H14	119.8	C49-C48-C32	123.0(3)
C15-C14-H14	119.8	C50-C49-C48	120.2(4)
C16-C15-C14	118.3(5)	C50-C49-H49	119.9
C16-C15-H15	120.8	C48-C49-H49	119.9
C14-C15-H15	120.8	C51-C50-C49	119.5(4)
C15-C16-C13	120.7(4)	C51-C50-H50	120.2
C15-C16-H16	119.7	C49-C50-H50	120.2
C13-C16-H16	119.7	N8-C52-C51	122.0(4)
N3-C17-C18	121.2(4)	N8-C52-H52	119.0
N3-C17-C6	116.0(4)	C51-C52-H52	119.0
C18-C17-C6	122.9(4)	C50-C51-C52	119.1(4)
C19-C18-C17	119.3(5)	C50-C51-H51	120.5
C19-C18-H18	120.3	C52-C51-H51	120.5
Gegenionen und Lösungsmittel			
O12-Cl1-O14	113.3(3)	C3TA-C4TA-H4T4	112.3
O12-Cl1-O13	111.3(4)	O1T-C4TA-H4T4	112.3
O14-Cl1-O13	107.1(3)	H4T3-C4TA-H4T4	109.9
O12-Cl1-O11	106.3(2)	C8T-O2T-C5T	109.5(5)
O14-Cl1-O11	111.4(3)	C8T-O2T-H4	118.8
O13-Cl1-O11	107.3(3)	C5T-O2T-H4	131.7
Cl1-O12-Cu2	132.1(3)	O2T-C5T-C6T	107.5(6)
O21-Cl2-O24	110.6(6)	O2T-C5T-H5T1	110.2
O21-Cl2-O23	105.1(5)	C6T-C5T-H5T1	110.2
O24-Cl2-O23	110.4(5)	O2T-C5T-H5T2	110.2
O21-Cl2-O22	109.8(7)	C6T-C5T-H5T2	110.2
O24-Cl2-O22	109.2(6)	H5T1-C5T-H5T2	108.5
O23-Cl2-O22	111.7(7)	C5T-C6T-C7T	106.5(6)
O34-Cl3-O33	112.7(4)	C5T-C6T-H6T1	110.4
O34-Cl3-O31	106.7(4)	C7T-C6T-H6T1	110.4
O33-Cl3-O31	112.6(4)	C5T-C6T-H6T2	110.4
O34-Cl3-O32	108.0(4)	C7T-C6T-H6T2	110.4
O33-Cl3-O32	106.9(3)	H6T1-C6T-H6T2	108.6
O31-Cl3-O32	109.9(4)	C8T-C7T-C6T	105.9(6)
O42-Cl4-O44	106.7(3)	C8T-C7T-H7T1	110.6

O42-Cl4-O41	111.9(4)	C6T-C7T-H7T1	110.6
O44-Cl4-O41	114.3(5)	C8T-C7T-H7T2	110.6
O42-Cl4-O43	112.4(4)	C6T-C7T-H7T2	110.6
O44-Cl4-O43	105.8(4)	H7T1-C7T-H7T2	108.7
O41-Cl4-O43	105.7(4)	O2T-C8T-C7T	108.5(6)
C1T-O1T-C1TA	37.4(15)	O2T-C8T-H8T1	110.0
C1T-O1T-C4T	105.4(8)	C7T-C8T-H8T1	110.0
C1TA-O1T-C4T	112.5(14)	O2T-C8T-H8T2	110.0
C1T-O1T-C4TA	83.8(10)	C7T-C8T-H8T2	110.0
C1TA-O1T-C4TA	97.7(8)	H8T1-C8T-H8T2	108.4
C4T-O1T-C4TA	22.0(11)	C12T-O3T-C9T	100.2(9)
C1T-O1T-H2	130.5	O3T-C9T-C10T	100.4(9)
C1TA-O1T-H2	132.3	O3T-C9T-H9T1	111.7
C4T-O1T-H2	114.4	C10T-C9T-H9T1	111.7
C4TA-O1T-H2	129.8	O3T-C9T-H9T2	111.7
O1T-C1T-C2T	106.2(6)	C10T-C9T-H9T2	111.7
O1T-C1T-H1T1	110.5	H9T1-C9T-H9T2	109.5
C2T-C1T-H1T1	110.5	C9T-C10T-C11T	90.9(17)
O1T-C1T-H1T2	110.5	C9T-C10T-H10A	113.5
C2T-C1T-H1T2	110.5	C11T-C10T-H10A	113.5
H1T1-C1T-H1T2	108.7	C9T-C10T-H10B	113.5
C1T-C2T-C3T	101.5(8)	C11T-C10T-H10B	113.5
C1T-C2T-H2T1	111.5	H10A-C10T-H10B	110.8
C3T-C2T-H2T1	111.5	C10T-C11T-C12T	110.3(9)
C1T-C2T-H2T2	111.5	C10T-C11T-H11A	109.6
C3T-C2T-H2T2	111.5	C12T-C11T-H11A	109.6
H2T1-C2T-H2T2	109.3	C10T-C11T-H11B	109.6
C4T-C3T-C2T	97.6(8)	C12T-C11T-H11B	109.6
C4T-C3T-H3T1	112.2	H11A-C11T-H11B	108.1
C2T-C3T-H3T1	112.2	O3T-C12T-C11T	99.5(9)
C4T-C3T-H3T2	112.2	O3T-C12T-H12A	111.9
C2T-C3T-H3T2	112.2	C11T-C12T-H12A	111.9
H3T1-C3T-H3T2	109.8	O3T-C12T-H12B	111.9
O1T-C4T-C3T	97.2(8)	C11T-C12T-H12B	111.9
O1T-C4T-H4T1	112.3	H12A-C12T-H12B	109.6
C3T-C4T-H4T1	112.3	C16T-O4T-C13T	102.2(8)
O1T-C4T-H4T2	112.3	C14T-C13T-O4T	102.5(9)
C3T-C4T-H4T2	112.3	C14T-C13T-H13A	111.3
H4T1-C4T-H4T2	109.9	O4T-C13T-H13A	111.3
O1T-C1TA-C2TA	100.4(8)	C14T-C13T-H13B	111.3
O1T-C1TA-H1T3	111.7	O4T-C13T-H13B	111.3
C2TA-C1TA-H1T3	111.7	H13A-C13T-H13B	109.2
O1T-C1TA-H1T4	111.7	C13T-C14T-C15T	103.1(11)
C2TA-C1TA-H1T4	111.7	C13T-C14T-H14A	111.1
H1T3-C1TA-H1T4	109.5	C15T-C14T-H14A	111.1
C1TA-C2TA-C3TA	101.6(9)	C13T-C14T-H14B	111.1
C1TA-C2TA-H2T3	111.4	C15T-C14T-H14B	111.1
C3TA-C2TA-H2T3	111.4	H14A-C14T-H14B	109.1
C1TA-C2TA-H2T4	111.4	C14T-C15T-C16T	107.8(10)
C3TA-C2TA-H2T4	111.4	C14T-C15T-H15A	110.1

H2T3-C2TA-H2T4	109.3	C16T-C15T-H15A	110.1
C4TA-C3TA-C2TA	106.9(9)	C14T-C15T-H15B	110.1
C4TA-C3TA-H3T3	110.3	C16T-C15T-H15B	110.1
C2TA-C3TA-H3T3	110.3	H15A-C15T-H15B	108.5
C4TA-C3TA-H3T4	110.3	O4T-C16T-C15T	100.5(9)
C2TA-C3TA-H3T4	110.3	O4T-C16T-H16A	111.7
H3T3-C3TA-H3T4	108.6	C15T-C16T-H16A	111.7
C3TA-C4TA-O1T	97.3(7)	O4T-C16T-H16B	111.7
C3TA-C4TA-H4T3	112.3	C15T-C16T-H16B	111.7

2. Kristallstrukturdaten von 2,5-Thiophendicarbonsäuredi(bis-2-pyridyl)diamid (tbda)

Die Kristallstruktur von tbda wurde freundlicherweise von *J. Graf*[c] bestimmt. Die im folgenden aufgeführten Daten wurden dankenswerterweise von ihm zur Verfügung gestellt.

Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **6**

Summenformel	$(C_{52}H_{36}N_{12}O_4S_2)$
Molekulargewicht [g/mol]	957.05
Kristallabmessungen [mm]	0.25 x 0.25 x 0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
z	1
Gitterkonstanten	a = 8.947(4) Å
	b = 10.623(4) Å
	c = 13.008(5) Å
	α = 96.39(3)°
	β = 102.14(3)°
	γ = 107.13(3)°
Zellvolumen [$Å^3$]	1135.0(8)
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.40
Strahlung [Å]	Mo-K_α; 0.71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.181
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich 2Θ [°]	$3.26 \le \Theta \le 50.0$
Indexbereiche	$-10 \le h \le 10,\ -12 \le k \le 12,\ -15 \le l \le 15$
gesammelte Reflexe	4821
unabhängige Reflexe	3986
beobachtete Reflexe	3380

[c] J. Graf, Dr. G. Reiß, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

R1; wR_2 [%]	18.47; 5.53
Goodness of fit	0.790

Tabelle 11: *Atomkoordinaten mit Standardabweichung und isotrope Auslenkungsparameter*

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq} [Å^2]**
S1	-0.00154(13)	0.22227(10)	0.41602(8)	0.0456(3)
O1	-0.0021(3)	0.3533(3)	0.23676(19)	0.0591(9)
O2	0.1609(3)	0.1287(2)	0.59841(18)	0.0427(8)
N1	-0.0258(4)	0.1152(3)	0.6958(2)	0.0333(8)
N2	-0.2253(4)	0.4112(3)	0.2266(2)	0.0373(9)
N3	-0.0066(4)	-0.0299(3)	0.8159(2)	0.0530(11)
N4	-0.3408(4)	0.4128(3)	0.0486(3)	0.0615(11)
N5	-0.2284(4)	0.1538(3)	0.7675(3)	0.0567(11)
N6	-0.3453(4)	0.5448(3)	0.3104(2)	0.0497(10)
C1	-0.0439(4)	0.2212(3)	0.5391(3)	0.0310(10)
C2	-0.1356(4)	0.3005(3)	0.5529(3)	0.0351(10)
H2	-0.1681	0.3147	0.6153	0.042
C3	-0.1770(4)	0.3590(3)	0.4636(3)	0.0355(10)
H3	-0.2402	0.4148	0.4602	0.043
C4	-0.1132(4)	0.3242(3)	0.3828(3)	0.0294(10)
C5	-0.1110(5)	0.3654(4)	0.2763(3)	0.0378(11)
C6	-0.2133(5)	0.4656(4)	0.1300(3)	0.0383(11)
C7	-0.0756(5)	0.5656(4)	0.1299(3)	0.0508(12)
H7	0.0122	0.5978	0.1897	0.061
C8	-0.0730(5)	0.6164(4)	0.0371(3)	0.0612(14)
H8	0.0171	0.6854	0.0334	0.073
C9	-0.2030(6)	0.5651(4)	-0.0490(3)	0.0585(14)
H9A	-0.2022	0.5976	-0.1124	0.070
C10	-0.3347(5)	0.4653(4)	-0.0412(3)	0.0679(15)
H10	-0.4240	0.4319	-0.1001	0.082
C12	-0.3591(5)	0.4230(4)	0.2662(3)	0.0379(11)
C14	-0.4659(6)	0.5611(5)	0.3487(3)	0.0637(14)
H14A	-0.4551	0.6465	0.3822	0.076
C15	-0.6078(6)	0.4574(5)	0.3415(3)	0.0673(15)
H15	-0.6906	0.4721	0.3686	0.081
C16	-0.6197(5)	0.3331(5)	0.2928(3)	0.0576(14)
H16	-0.7124	0.2611	0.2867	0.069
C17	-0.4980(5)	0.3129(4)	0.2530(3)	0.0480(12)
H17	-0.5069	0.2286	0.2182	0.058
C18	0.0387(5)	0.1516(4)	0.6103(3)	0.0359(11)
C19	-0.1939(5)	0.0839(4)	0.6915(3)	0.0387(11)
C20	-0.3043(5)	-0.0159(4)	0.6126(3)	0.0478(12)
H20A	-0.2725	-0.0626	0.5611	0.057
C21	-0.4666(5)	-0.0447(4)	0.6130(3)	0.0584(14)
H21	-0.5464	-0.1129	0.5618	0.070
C22	-0.5077(5)	0.0304(5)	0.6914(4)	0.0716(16)
H22	-0.6151	0.0153	0.6925	0.086
C23	-0.3858(6)	0.1257(5)	0.7655(4)	0.0698(15)
H23A	-0.4126	0.1747	0.8183	0.084

C25	0.0698(5)	0.0801(4)	0.7852(3)	0.0353(11)
C27	0.0770(6)	-0.0608(4)	0.9019(3)	0.0778(17)
H27A	0.0265	-0.1375	0.9260	0.093
C28	0.2319(6)	0.0133(5)	0.9564(3)	0.0715(16)
H28	0.2848	-0.0139	1.0149	0.086
C29	0.3090(5)	0.1285(4)	0.9242(3)	0.0617(14)
H29A	0.4132	0.1826	0.9610	0.074
C30	0.2251(5)	0.1602(4)	0.8352(3)	0.0461(12)
H30	0.2734	0.2357	0.8089	0.055

Tabelle 12: *Interatomare Abstände mit Standardabweichung*

Atome		**Bindungslänge [Å]**	**Atome**		**Bindungslänge [Å]**
S1	C4	1.708(3)	C2	C3	1.410(4)
S1	C1	1.721(3)	C3	C4	1.363(4)
O1	C5	1.224(4)	C4	C5	1.500(4)
O2	C18	1.224(4)	C6	C7	1.371(4)
N1	C18	1.398(4)	C7	C8	1.377(4)
N1	C19	1.429(4)	C8	C9	1.359(4)
N1	C25	1.445(4)	C9	C10	1.364(5)
N2	C5	1.337(4)	C12	C17	1.397(5)
N2	C12	1.430(4)	C14	C15	1.392(5)
N2	C6	1.451(4)	C15	C16	1.363(5)
N3	C25	1.320(4)	C16	C17	1.360(5)
N3	C27	1.339(4)	C19	C20	1.366(4)
N4	C6	1.311(4)	C20	C21	1.394(5)
N4	C10	1.354(4)	C21	C22	1.401(5)
N5	C19	1.313(4)	C22	C23	1.354(5)
N5	C23	1.345(5)	C25	C30	1.370(4)
N6	C12	1.315(4)	C27	C28	1.365(5)
N6	C14	1.327(5)	C28	C29	1.374(5)
C1	C2	1.360(4)	C29	C30	1.374(4)
C1	C18	1.462(4)			

Tabelle 13: *Ausgewählte Bindungswinkel mit Standardabweichung*

Atome	**Winkel [°]**	**Atome**	**Winkel [°]**
C4-S1-C1	91.95(18)	C8-C9-C10	119.2(4)
C18-N1-C19	123.0(3)	N4-C10-C9	122.7(4)
C18-N1-C25	120.2(3)	N6-C12-C17	122.8(4)
C19-N1-C25	115.6(3)	N6-C12-N2	115.5(4)
C5-N2-C12	124.8(3)	C17-C12-N2	121.6(4)
C5-N2-C6	120.9(3)	N6-C14-C15	123.6(5)
C12-N2-C6	114.1(3)	C16-C15-C14	116.9(5)
C25-N3-C27	115.8(4)	C17-C16-C15	121.0(4)
C6-N4-C10	116.2(4)	C16-C17-C12	117.7(4)
C19-N5-C23	116.7(4)	O2-C18-N1	120.8(4)
C12-N6-C14	117.9(4)	O2-C18-C1	122.4(4)

C2-C1-C18	133.3(3)	N1-C18-C1	116.7(3)
C2-C1-S1	110.5(3)	N5-C19-C20	125.3(4)
C18-C1-S1	115.6(3)	N5-C19-N1	115.6(4)
C1-C2-C3	113.7(3)	C20-C19-N1	119.1(4)
C4-C3-C2	111.9(3)	C19-C20-C21	117.0(4)
C3-C4-C5	133.2(3)	C20-C21-C22	119.1(4)
C3-C4-S1	111.9(3)	C23-C22-C21	117.8(5)
C5-C4-S1	114.8(3)	N5-C23-C22	124.1(5)
O1-C5-N2	121.9(4)	N3-C25-C30	124.0(4)
O1-C5-C4	117.3(4)	N3-C25-N1	114.7(4)
N2-C5-C4	120.8(4)	C30-C25-N1	121.2(4)
N4-C6-C7	125.3(4)	N3-C27-C28	124.0(4)
N4-C6-N2	115.2(4)	C27-C28-C29	119.5(4)
C7-C6-N2	119.5(4)	C28-C29-C30	117.0(4)
C6-C7-C8	117.0(4)	C25-C30-C29	119.7(4)
C9-C8-C7	119.5(4)		

VI. Literaturverzeichnis

[1] Vahrenkamp, H., *Metalle in Lebensprozessen: Chemie in unserer Zeit* **1973**, *7*, 97

[2] Kaim, W., Schwederski, B., *Bioanorganische Chemie* **1995**, Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage

[3] Soret, J.L., *Compt. Rend.* **1883**, *97*, 1267

[4] Poulos, T.L., *Advances in Inorganic Biochemistr*y **1988**, *7*, 1, Elsevier Amsterdam

[5] Collmann, J.P., Sorrell, T.N., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4133

[6] Baldwin, J.E., Perlmutter, P., *Topic Current Chem.* **1984**, *121*, 181

[7] Selke, M., Sisemore, M.F., Ho, R.Y.N., Wertz, D.L., Valentine, J.S., *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 71

[8] Lippard, S.J., Berg, J.M., *Bioanorganische Chemie* **1995,** 1. Auflage, Spektrum Verlag,

[9] Collmann, J.P., Groh, S.E., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1391

[10] Dietz, C., Heinemann, F.W., Grohmann, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2147

[11] Jonas, R.T., Stack, T.D.P., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8566

[12] Cole, A.P., Root, D.E., Mukherjee, P., Solomon, E.I., Stack, T.D.P., *Science* **1996**, *273*, 1848

[13] Jacobsen, E.N., *Comprehensive Organometallic Chemistry II* **1995,** Vol. 12, Chapter 11.1, Pergamon, New York

[14] Lee, C.H., Garcia, B., Bruice, T.C., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6434

[15] Grohmann, A., Knoch, F., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7932

[16] Kanamori, K., Broderick, W.E., Jordan, R.F., Wilett, R.D., Legg, J.I., *Inorg.Chem.* **1991**, *30*, 3875

[17] Bernauer, K., Pousaz, P., *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 796

[18] Fabius, B., Geue, R.J., Hazell, R.G., Jackson, W.G., Larsen, F.K., Qin, C.J., Sargeson, A.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3961

[19] Fazio, O., *Diplomarbeit*, HHU Düsseldorf **1997**

[20] Sorrell, T.N., Yuan, H.H., Fazio, O., *ACS Meeting*, San Francisco, Ca **1997**

[21] Lubben, M., Meetsma, A., Wilkinson, E.C., Que, L., Feringa, B. L., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1610

[22] Roelfes, G., Lubben, M., Chen, K., Ho, R.Y.N., Meetsma, A., Genseberger, S., Hermant, R.M., Hage, R., Mandal, S.K., Young, V.G., Zang, Y., Kooijman, H., Spek, A.L., Que, L., Feringa, B.L., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1929

[23] Stäubli, B., Fretz, H., Piantini, U., Woggon, W.-D., *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1173

[24] Kershner, D.L., Basolo, F., *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 279

[25] Angelici, R.J., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61

[26] Lucas, C.R., Liu, S., Newlands, M.J., Charland, J.-P., Gabe, E.J., *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 639

[27] Latos-Grazynski, L., Lisowski, Olmstead, M.M., Balch, A.L., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3328

[28] de Vries, M.E., LaCrois, R.M., Roelfes, G., Kooijman, H., Spek, A.L., Hage, R., Feringa, B.L., *Chem. Commun.* **1997**, 1549

[29] a) Gilman, H., Spatz, S.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 466; b) *ibid* **1941**, *63*, 1553

[30] Elschenbroich, C., Salzer, A., *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher **1993**

[31] Happ, T., *Diplomarbeit*, HHU Düsseldorf **1999**

[32] Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage **1992**, VCH Weinheim

[33] a) Gowda, N.M.N., Naikar, S.B., Reddy, G.K.N., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, *28*, 255; b) Wickenden, A.E., Krause, R.A., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 404

[34] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81

[35] Nakamoto, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3. Ed. **1978**, Wiley New York

[36] McMasters, D.C., Dunlap, R.B., Kuempel, J.R., Kreider, I.W., Shearer, T.R., *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1221

[37] Aissaoui, H., Ghirlanda, S., Gmür, C., Woggon, W-D., *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 393

[38] Higuchi, T., Hirobe, M., *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 403

[39] Penner-Hahn, J.E., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1101

[40] Prinz, H., *Dissertation*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **2001**

[41] Schlichting, I., Berendzen, J., Chu, K., Stock, A.M., Maves, S.A., Benson, D.E., Sweet, R.M., Ringe, D., Petsko, G.A., Sligar, S.G., *Science* **2000**, Vol. 287, 1615

[42] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy* **1968,** Elsevier, Amsterdam, London, New York

[43] Evans, D.F., *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003

[44] Lölinger, J., Scheffold, R., *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 646

[45] Barefield, E.K., *Q. Rev.* **1968**, *90* (20), 5443

[46] Fritz, H.P., Schwarzhans, K.E., *J. Organomet. Chem.* **1964**, 208

[47] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Auflage, **1993**, Barth, Dt. Verl. der Wiss., Leipzig

[48] Schulte, B., *Laborjournal*, HHU Düsseldorf

[49] Maier, L., *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2129

[50] Trofimenko, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842

[51] a) Kitajima, N., Moro-oka, Y., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737; b) Kitajima, N., Osawa, M., Moro-oka, M., Hirano, T., Hirobe, M., Nagano, T., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1879; c) Parkin, G., *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291

[52] Ruf, M., Weiß, K., Vahrenkamp, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1994**, 135

[53] Kläui, W., Berghahn, M., Rheinwald, G., Lang, H., *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 2464

[54] Byers, P.K., Canty, A.J., Honeyman, R.T., *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 417

[55] a) Tagaki, W., Ogino, K., *Top. Curr. Chem.* **1985**, *128*, 143; b) Spiro, T.G., Ed., *Metal Ions in Biology*, Wiley, New York **1981**; c) Kaim, W., Rall, J., *J. Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **1996**, *96*, 2607

[56] Tang, C.C., Davalian, D., Huang, P., Breslow, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3918

[57] Sorrell, T.N., Allen, W.E., White, P.S., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 952

[58] Kläui, W., Piefer, C., Lang, H., Rheinwald, G., *Europ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *7*, 1549

[59] Thompson, C.K., Ramaswamy, B.S., Seymour, *Can. J. Chem.* **1977,** *55*, 877

[60] Takano, S., Yano, Y., Tagaki, W., *Chem. Lett.* **1981**, 1177

[61] Collmann, J.P., Zhong, M., Wang, Z., *Org. Lett.* **1999**, *6*, 949

[62] Breslow, R., Hunt, J.T., Smiley, R., Tarnowski, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5337

[63] Woggon, W.-D., *CHIMIA* **1999**, *No. 5*, 53

[64] Patzelt, H., Woggon, W.-D., *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 523

[65] Dingwerth, B., *Dissertation in Vorbereitung*, HHU Düsseldorf **2001**

[66] Nam, W., Ho, R., Valentine, J.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052

[67] Zhang, D., Busch, D.H., Lennon, P.L., Weiss, R.H., Neumann, W.L., Riley, D.P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 956

[68] Everse, J., Everse, K.E., Grisham, M.B., *Peroxidases in Chemistry and Biology*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton **1990**

[69] Anari, M.R., Khan, S., Jatoe, S.D., O'Brien, P.J., *Eur. J. of Drug Metabolism and Pharmacokinetics* **1997**, *22 (4)*, 305

[70] a) R. L. Pruett, *Adv. Organometallic Chem.* **1979**, *1*, 17; b) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 1; c) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner *J. Mol. Catal. A*, **1995**, *104*, 17

[71] P. Arnoldy, *Brit. UK Pat. Appl.* **1997**, 2,306,344

[72] Llorca, J., de la Piscina, P.R., Homs, N., Pereira, E.B., Moral, P., Martin, G.A., *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, *107*, 9

[73] Vit, Z., Portefaix, J.L., Breysse, M., *Appl. Catal. A* **1994**, *116*, 259

[74] Pruett, R.L., *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *1*, 17

[75] a) Darensbourg, M.Y., Lyon, E.L., Smee, J.J, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 533; b) Sellmann, D., Fürsattel, A., Sutter, J., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 545

[76] Sellmann, D., Geipel, F., Moll, M., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 571

[77] Nolting, H.F., Hermes, C., *EXPROG: EMBL EXAFS data analysis and evaluation program package* **1992**

[78] Binsted, N., Strange, R.W., Hasnain, *Biochemistry* **1992**, *31*, 12117

[79] Chadwick, D.J., Willbe, C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1977**, 887

[80] Venanzi, L.M., *J. Chem. Soc. (A)* **1958**, 719

[81] Houlla, D., Sandez, M., Wolf, R. *Bul. Soc. Chi. France* **1965**, *3*, 2368