Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat

Das flexible Koordinationsverhalten eines neuartigen Liganden gegenüber Zink, Kupfer, Nickel und Cobalt

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität

Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Michael Berghahn

aus Düsseldorf

Düsseldorf

2002

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: 05. 06. 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von März 1998 bis November 2001 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von

Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Für das interessante Thema und die Freiheit bei der Durchführung sowie für die wertvollen Anregungen, die bei den Diskussionen in freundlicher Atmosphäre entstanden sind, bedanke ich mich herzlich.

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

Mein Dank gilt weiterhin folgenden Personen:
Den Herren Prof. Dr. W. Frank und Dr. G. Reiß, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, und Herrn Dr. G. Rheinwald, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, für die Durchführung und die Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.
Frau T. B. Chenskaya für die Durchführung der IR-spektroskopischen Experimente.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre.
Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Daniel Schramm danken, der durch wertvolle Ratschläge, seine ständige Hilfsbereitschaft und nicht zuletzt durch die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Tris(pyrazolyl)methansulfonate: eine neue Klasse wasserlöslicher Liganden, W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, Angew. Chem. **2000**, *112*, 2590-2592; Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*, 2464-2466.

Meinen Eltern

und

Barbara

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der neuartige monoanionische Ligand Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (**Tpms$^{t\text{-Bu}}$**) synthetisiert und seine Koordinationschemie gegenüber späten Übergangsmetallen untersucht. Studien zur Darstellung biomimetischer Zink-Komplexe standen hierbei im Vordergrund. TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ diente als Ausgangsverbindung für Komplexierungsreaktionen und wurde kristallographisch charakterisiert.

Die Zink-Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnX] (X = Cl (**1a**), Br (**1b**)) liegen in unpolaren Lösungsmitteln in Form zweier Isomere vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Das eine Isomer ist eine N_3ZnX-Spezies mit C_{3v}-Symmetrie (N,N,N-Modus). Das andere Isomer ist ein C_s-symmetrischer Komplex, in dem auch die Sulfonatgruppe des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden an der Koordination teilnimmt (N,N,O-Modus). Im Festkörper koordiniert Tpms$^{t\text{-Bu}}$ im N,N,O-Modus, wie die Strukturanalyse von **1b** zeigt. In den Komplexen [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnI] (**1c**) und [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnR] (R = Me (**2a**), Et (**2b**)) liegt in Lösung der N,N,O-Modus vor. Die Umsetzung von **2b** mit Essigsäure liefert [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnOAc] (**3a**), mit einem Überschuss an **2b** und Spuren von Wasser wird der dinukleare Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**) gebildet. **3b** wurde kristallographisch charakterisiert. Ein Zink-Atom besitzt die Koordinationszahl fünf (N,N,O-Modus), das andere Zink-Atom die Koordinationszahl vier mit dem Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand in einem neuartigen N,O-Modus. **3b** stellt ein strukturelles Modell für dinukleare Zink-Enzyme wie Phospholipase C und Phosphotriesterase dar. Bei dem Versuch, Modelle für das Enzym Carboanhydrase darzustellen, entstanden die Hydrolyseprodukte [Zn(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)$_4$](ClO$_4$)$_2$ (**4a**) und [Zn(NO$_3$)$_2$(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$] (**4b**).

^{1}H-NMR-spektroskopische Studien der Kupfer(I)-Komplexe [TpmsCu(CO)] (**5a**) und [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**) ergaben, dass in Lösung sowohl der N,N,N- als auch der N,N,O-Modus vorliegt. In den Komplexen [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CuL] (L = PPh$_3$ (**5c**), NCMe (**5d**)) koordiniert Tpms$^{t\text{-Bu}}$ in Lösung im N,N,O-Modus. Die Analyse der CO-Schwingungsfrequenz von **5a** und **5b** erlaubt die Einordnung der Donorfähigkeit der neuen Liganden in eine Reihe verwandter tripodaler Liganden.

In den Nickel-Komplexen [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX] (X = Cl (**6a**), Br (**6b**)) koordiniert Tpms$^{t\text{-Bu}}$ sowohl im Festkörper als auch in Lösung im N,N,N-Modus, wie mit der Strukturanalyse von **6a** gezeigt wurde.

Durch Umsetzung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit CoCl$_2$ und CoBr$_2$ entstehen die Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoX(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (X = Cl (**7a**), Br (**7b**)). **7a** wurde kristallographisch charakterisiert. Das Cobalt-Zentrum besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre mit Pyrazol als fünften Liganden. Tpms$^{t\text{-Bu}}$ koordiniert im N,N,O-Modus.

Im letzten Teil der Arbeit wird über die Synthese von (pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$C(CH$_2$)$_2$OSO$_3^-$ (**8b**) berichtet. Dieser Ligand trägt zwischen der hydrophilen Gruppe und den Stickstoffdonoren einen „Abstandshalter“. Bei dem Versuch mit diesem Liganden einen Zink-Komplex zu synthetisieren, entstand ein internes Alkylierungsprodukt.

Liste der verwendeten Abkürzungen

η	Haptizität
Cum	Cumenyl
EI	electron ionisation
FAB	fast atom bombardment
KZ	Koordinationszahl
nbd	Norbornadien
pz	Pyrazolyl
$pz^{t\text{-Bu}}$	3-*tert*-Butylpyrazolyl
thf	Tetrahydrofuran
Tp	$[HB(pz)_3]^-$
$Tp^{R,R}$	$[HB(3,5\text{-}R_2pz)_3]^-$
Tpms	Tris(pyrazolyl)methansulfonat
$Tpms^{t\text{-Bu}}$	Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat
VT-NMR	temperaturabhängige NMR-Spektroskopie

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung 1

B Hauptteil 6

1. Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (Tpms$^{t\text{-Bu}}$) 6

1.1 Einleitung 6

1.2 Präparative Ergebnisse 7

1.3 Spektroskopische Befunde 11

1.4 Kristallstruktur von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ 12

2. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Zink 14

2.1 Einleitung 14

2.2 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Halogeno-Komplexe 15

2.2.1 Präparative Ergebnisse 15

2.2.2 Spektroskopische Befunde 15

2.2.3 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (1b) 20

2.2.4 Diskussion 22

2.3 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Alkyl-Komplexe 27

2.3.1 Präparative Ergebnisse 27

2.3.2 Spektroskopische Befunde 27

2.3.3 Diskussion 28

2.4 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Acetato-Komplexe 29

2.4.1 Präparative Ergebnisse 29

2.4.2 Spektroskopische Befunde 29

2.4.3 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (3b) 30

2.4.4 Diskussion 32

2.5 Gibt es Wege zu einkernigen Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Zink Hydroxo- oder Nitrato-Komplexen? . 36

2.5.1 Untersuchungen zur Darstellung eines Hydroxo-Komplexes 36
2.5.2 Untersuchungen zur Darstellung eines Nitrato-Komplexes 37
2.6 Diskussion 38
3. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Kupfer 39
3.1 Einleitung 39
3.2 Carbonyl-Komplexe 39
3.2.1 Präparative Ergebnisse 39
3.2.2 Spektroskopische Befunde 41
3.2.3 Diskussion 42
3.3 Komplexe mit weiteren Coliganden 49
3.3.1 Präparative Ergebnisse 49
3.3.2 Spektroskopische Befunde 50
3.4 Fazit 50
4. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Nickel 52
4.1 Einleitung 52
4.2 Präparative Ergebnisse 52
4.3 Spektroskopische Befunde 53
4.4 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (6a) 53
4.5 Fazit 56
5. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Cobalt 57
5.1 Einleitung 57
5.2 Präparative Ergebnisse 58
5.3 Spektroskopische Befunde 58
5.4 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7a) 59
5.5 Diskussion 61

6. Derivatisierung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan 63

6.1 Einleitung 63

6.2 Präparative Ergebnisse 63

C Schlussbetrachtung 67

D Experimenteller Teil 70

1. Allgemeines 70

2. Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat ($Tpms^{t\text{-}Bu}$) 72

2.1 Reinigung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan 72

2.2 Synthese von $LiTpms^{t\text{-}Bu}$ 72

2.3 Synthese von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ 73

3. Zink-Komplexe 74

3.1 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}ZnX$] X = Cl (1a), Br (1b), I (1c) 74

3.2 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}ZnR$] R = Me (2a), Et (2b) 78

3.3 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}ZnOAc$] (3a) 80

3.4 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}Zn(\mu\text{-}OAc)(\mu\text{-}OH)ZnTpms^{t\text{-}Bu}$] (3b) 81

3.5 Umsetzung von $Tpms^{t\text{-}Bu}$ mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ 82

3.6 Umsetzung von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ 83

4. Kupfer-Komplexe 85

4.1 Synthese von [Tpms Cu(CO)] (5a) 85

4.2 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}Cu(CO)$] (5b) 86

4.3 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}Cu(PPh_3)$] (5c) 87

4.4 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}Cu(NCMe)$] (5d) 88

5. Nickel-Komplexe 89

5.1 Synthese von [$Tpms^{t\text{-}Bu}NiX$] (X = Cl (6a), Br (6b)) 89

6. Cobalt-Komplexe 91

6.1 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7a) 91

6.2 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoBr(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7b) 92

7. Derivate von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan 93

7.1 Synthese von (pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$C(CH$_2$)OH (8a) 93

7.2 Synthese von 1,1-Di-3-*tert*-butylpyrazol-1-yl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*]3-*tert*-butylpyrazol-4-ylium perchlorat (8b, 8c) 94

7.3 Synthese von (pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$CCH$_2$C(O)H (8d) 96

E Anhang 98

1. Kristallstrukturanalyse von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ 98

2. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (1b) 102

3. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (3b) 109

4. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (6a) 116

5. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7a) 121

F Literaturverzeichnis 126

A Einleitung

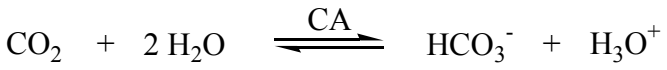
Eines der wichtigsten Spurenelemente in biologischen Systemen ist das Element Zink. Es kommt in den Zellen der meisten Organismen vor. Im menschlichen Körper folgt es in der Häufigkeit mit ca. 3 g unmittelbar dem Eisen, das mit einem Anteil von ca. 5 g an erster Stelle steht.[1]

Die essentielle Bedeutung des Spurenelements Zink wird an den Folgen eines nahrungsbedingten Zinkmangels ersichtlich, wie er häufig in Entwicklungsländern herrscht. Die dort hauptsächlich pflanzliche Nahrung ist reich an Phytaten, die gute Komplexbildner für Zink darstellen und so die Resorption des Zinks im Magen-Darm-Trakt erschweren.[1] Anhaltender Zinkmangel äußert sich in einer Vielzahl gravierender Symptome wie Wachstumsstörungen, Beeinträchtigung der Immunabwehr, Leberschäden und Neigung zu Entzündungen. Ein weiteres charakteristisches Phänomen des Zinkmangels ist die Beeinträchtigung der Wundheilung. Hier liegt der physiologische Nutzen von Zinkpflastern – die positive Wirkung zinkhaltiger Salben auf die Wundheilung ist schon seit der Antike bekannt.[2]

Diese unterschiedliche Symptomatik des Zinkmangels beruht auf der Tatsache, dass Zink in über 300 Enzymen aber auch in Hormonen wie dem Insulin eine entscheidende Rolle spielt. Die wesentliche biologische Funktion des Zink-Ions besteht in seiner Lewis-Acidität: Durch Polarisation von Substraten werden Hydrolyseprozesse wie die Spaltung von Peptiden aber auch Kondensationsreaktionen wie die Polymerisation von RNA katalysiert.

Aus der Vielzahl an zinkhaltigen Enzymen sei hier eins der am besten untersuchten genannt: die Carboanhydrase (**CA**). Dieses Enzym wurde 1940 als erstes Metalloenzym aus Erythrocyten isoliert.[3] Die Strukturanalyse zeigt, dass das Zink-Ion durch drei Histidin-Reste koordiniert wird. Die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre des Metallzentrums wird durch ein Wassermolekül vervollständigt.

Die Carboanhydrase katalysiert die Gleichgewichtseinstellung zwischen Kohlendioxid und Hydrogencarbonat und sorgt so für die schnelle Entfernung von Kohlendioxid, dem letzten Verbrennungsprodukt der Nahrung, aus dem Organismus (Gleichung 1).



Gleichung 1. CA katalysiert die Gleichgewichtseinstellung zwischen CO_2 und HCO_3^-.

Der allgemein akzeptierte Mechanismus der enzymatischen Reaktion besteht im Wesentlichen aus drei Schritten (Abbildung 1). Die Deprotonierung des zinkgebundenen Wassermoleküls liefert die katalytisch aktive Zink-Hydroxid Spezies. Im zweiten Schritt wird Kohlendioxid hydratisiert, wodurch eine Zink-Hydrogencarbonat Spezies entsteht. Im dritten Schritt wird Hydrogencarbonat abgespalten und die Zink-Aqua Spezies zurückgebildet.

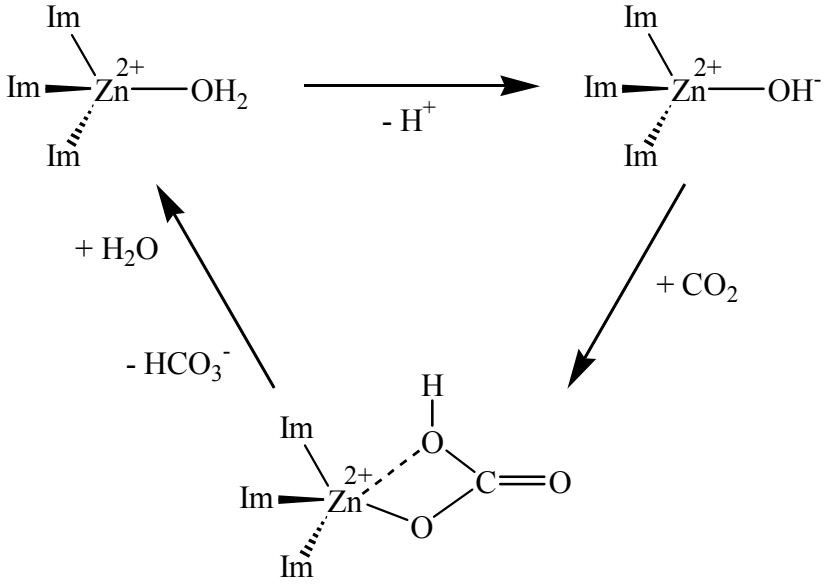


Abbildung 1. Postulierter Mechanismus für die CO_2-Hydratation durch CA (Im: Imidazol).

Diese Annahmen beruhen auf kinetischen, spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen.[4]

Um die Funktionsweise komplexer Systeme wie Enzyme besser zu verstehen, werden häufig niedermolekulare Modellverbindungen untersucht. Der Zweck solcher biomimetischer Modelle besteht nicht darin, die natürlichen Eigenschaften zu kopieren, sondern den Blick auf bestimmte Fragen zu fokussieren. Das Ziel ist es, fundamentale Aspekte der Struktur, der spektroskopischen Eigenschaften und insbesondere des Mechanismus enzymatischer Reaktionen zu beleuchten.[5]

Bei der Synthese eines Enzymmodells spielt naturgemäß das Design der Liganden eine bedeutende Rolle. An einen Liganden für ein strukturelles Modell der Carboanhydrase sind folgende Anforderungen zu stellen:[6]

- Er muss stabile und diskrete Komplexe mit Zink-Ionen unter physiologischen Bedingungen (d.h. in Wasser bei pH 7) bilden.
- Er muss eine freie Koordinationsstelle am Zink-Ion belassen.
- Die unmittelbare Umgebung des Zink-Ions im Enzym soll möglichst genau nachmodelliert werden.

Zur Synthese von Modellverbindungen für Enzyme wurde eine Reihe von unterschiedlichen Ligandsystemen eingesetzt.[7] Eine herausragende Bedeutung kommt dabei den Hydrotris(pyrazolyl)boraten (**Tp**) zu. Diese monoanionischen Stickstoffchelatliganden wurden 1966 von Trofimenko in die Koordinationschemie eingeführt und fanden bald eine weitreichende Verbreitung.[8] Die Möglichkeit, den sterischen Anspruch der Liganden durch sperrige Substituenten in 3-Position des Pyrazolylrings zu vergrößern,[9] ist ein wichtiger Aspekt in der Chemie der Hydrotris(pyrazolyl)borate und eröffnete ihnen den Weg in die Bioanorganische Chemie.[10] Vahrenkamp fand, dass so modifizierte Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden tetraedrische Zink-Komplexe mit N_3ZnX Koordination stabilisieren und damit die Bindungssituation des aktiven Zentrums der Carboanhydrase simulieren.[4]

Mit dem Liganden $Tp^{Cum,Me}$ wurde ein Zink-Hydroxid-Komplex synthetisiert,* der z.B. gegenüber aktivierten Estern, Amiden und nicht-aktivierten Phosphorsäureestern hydrolytische Aktivität zeigt und somit als stöchiometrisches Modell für Esterasen, Peptidasen und Phosphatasen gilt.[11] Allerdings kann dieser Zink-Hydroxid-Komplex nicht durch Zugabe von Wasser während einer Reaktion regeneriert werden, da er in Wasser unlöslich ist. Die Hydrolyse-Reaktion läuft daher nur stöchiometrisch und nicht katalytisch ab.[12] Ein weiteres Problem dieses Modells ist die hydrolyseempfindliche B–N-Bindung. Die Hydrolyse dieser Bindung kann auch durch die Methylsubstitution in 5-Position der Pyrazolylringe nicht vollständig unterbunden werden.[13]

Besonders im Bereich der Enzymmodelle ist es aber von großem Interesse, Komplexe zu erhalten, die unter physiologischen Bedingungen löslich und stabil sind. Die Einführung von hydrophilen Gruppen in Hydrotris(pyrazolyl)borate ist bis heute nicht gelungen.

Ausgehend von dieser Problemstellung wurde nach einer Möglichkeit gesucht, einen wasserlöslichen und hydrolysestabilen Liganden zu synthetisieren, der als eine Alternative zu den Hydrotris(pyrazolyl)boraten eingesetzt werden kann.

In der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit wurde herausgefunden, dass sich der isostere und isoelektronische Tris(pyrazolyl)methan-Ligand als Ausgangsverbindung für die Synthese eines hydrophilen Liganden eignet.[14] Das Methinproton des Tris(pyrazolyl)methans ist so acide, dass es sich durch Butyllithium abstrahieren lässt. Diese lithiierte Zwischenstufe lässt sich mit dem Schwefeltrioxid-Trimethylamin-Addukt zu dem neuartigen Liganden Tris(pyrazolyl)methansulfonat (**Tpms**) umsetzen (Abbildung 2).

* In dieser Arbeit wird für Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden die Nomenklatur von Trofimenko verwendet.[8]

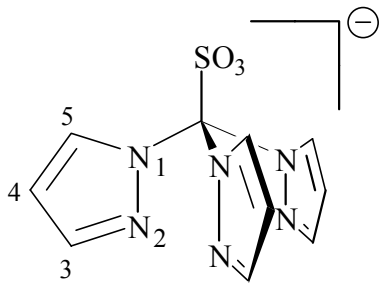


Abbildung 2. Tris(pyrazolyl)methansulfonat (**Tpms**).

Diese Umsetzung ist auch zur Synthese eines neuen sterisch anspruchsvollen Liganden, dem Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (**Tpms$^{t\text{-Bu}}$**),[†] geeignet, wie im Folgenden gezeigt wird.

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die Untersuchung der Reaktivität des neuen Liganden Tpms$^{t\text{-Bu}}$ gegenüber Zink und die Frage, ob Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Zink-Komplexe als Modellverbindungen für die Carboanhydrase dienen können.

Darüber hinaus wurden Komplexe mit den Metallen Kupfer, Nickel und Cobalt synthetisiert, um das Potenzial des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden zu untersuchen. Durch eine Reihe von Kristallstrukturuntersuchungen wird die strukturelle Vielfalt der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe dokumentiert.

Abschließend wird die Frage behandelt, ob sich die oben genannte reaktive Zwischenstufe zur Synthese anderer Liganden für Carboanhydrasemodelle eignet.

[†] Der hochgestellte Index bezeichnet den Substituenten in 3-Position des Pyrazolylrings.

B Hauptteil

1. Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (Tpms$^{t\text{-Bu}}$)

1.1 Einleitung

Unsubstituiertes Tris(pyrazolyl)methan wurde erstmals 1937 von Hückel durch die Umsetzung von Kaliumpyrazolat mit Chloroform dargestellt.[15] Obwohl Trofimenko 1970 die ersten Komplexe mit diesem neutralen dreizähnigen Stickstoffchelatliganden vorstellte, blieb ihre Koordinationschemie im Vergleich zu den Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden deutlich unterentwickelt.[16] Eine breitere Anwendung fanden sie erst durch die Einführung einer neuen Synthesemethode durch Juliá im Jahr 1984.[17] Diese Methode basiert auf einer Phasentransferkatalyse mit festem Kaliumcarbonat als Base. Ein generelles Problem bei der Synthese von Tris(pyrazolyl)methanen ist allerdings, dass die Ausbeute sehr stark von den Substituenten am Pyrazol abhängt und in der Regel deutlich unter 50 % liegt. In der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit wurde gezeigt, dass mit substituierten Pyrazolen nicht nur das gewünschte C_{3v}-symmetrische Produkt sondern alle denkbaren Regioisomere entstehen.[14] Diese müssen durch eine thermische Isomerisierung, katalysiert durch Toluolsulfonsäure, zum C_{3v}-symmetrischen Produkt umgewandelt werden.[18]

Aus der Chemie der Hydrotris(pyrazolyl)boraten ist bekannt, dass der sterisch anspruchsvolle Substituent *tert*-Butyl in 3-Position des Pyrazolylrings sicher die Bildung von Bisligand-Komplexen verhindern kann.[19] Diese Eigenschaft hat dem Liganden den Namen „tetrahedral enforcer“ eingebracht.[20] Mit Hilfe dieses Liganden gelang es erstmals einen monomeren Zink-Hydroxid Komplex als Modell für das aktive Zentrum der Carboanhydrase strukturell zu charakterisieren.[21] Aus diesem Grunde wurde Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan als Ausgangsverbindung zur Synthese eines Tris(pyrazolyl)methansulfonats ausgewählt.

1.2 Präparative Ergebnisse

Die Ausgangsverbindung Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan wurde nach der Methode von Reger synthetisiert (Abbildung 3).[18] Diese Methode liefert eine Ausbeute von ca. 55 %. Auf Grund der Bedeutung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan für diese Arbeit wurde die Aufarbeitung des Rohprodukts optimiert, wodurch die Ausbeute auf bis zu 78 % gesteigert werden konnte.

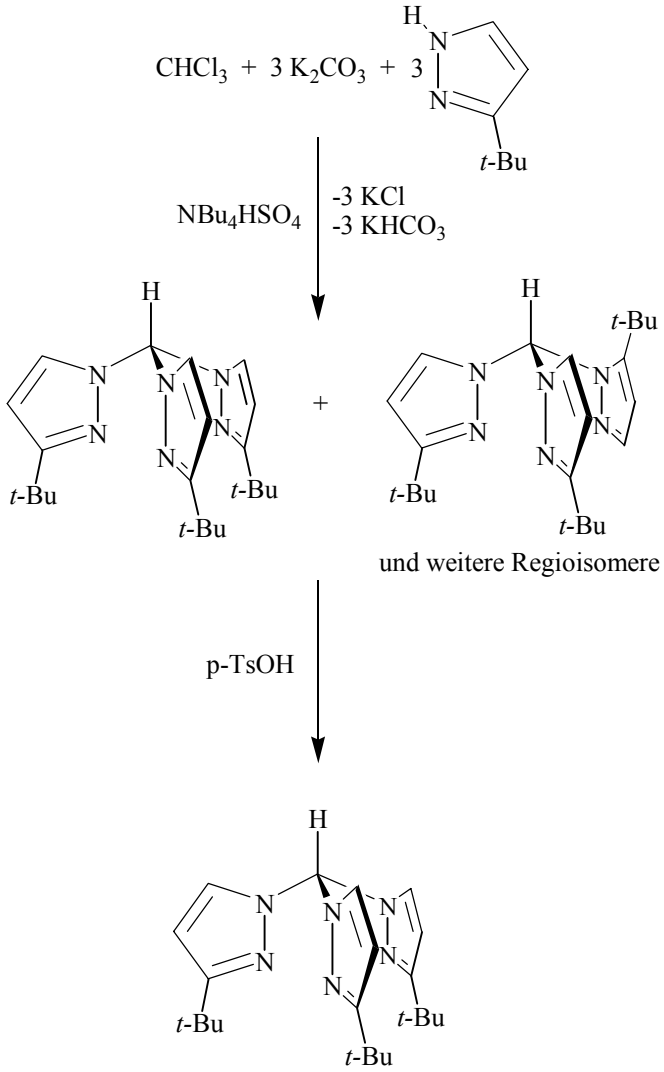


Abbildung 3. Synthese und Isomerisierung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan.

Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan reagiert in thf bei tiefen Temperaturen mit *n*-Butyllithium zu Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methyllithium, welches in situ mit einem Schwefeltrioxid-Addukt zu Lithiumtris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (**LiTpms$^{t\text{-Bu}}$**) umgesetzt wird (Abbildung 4).

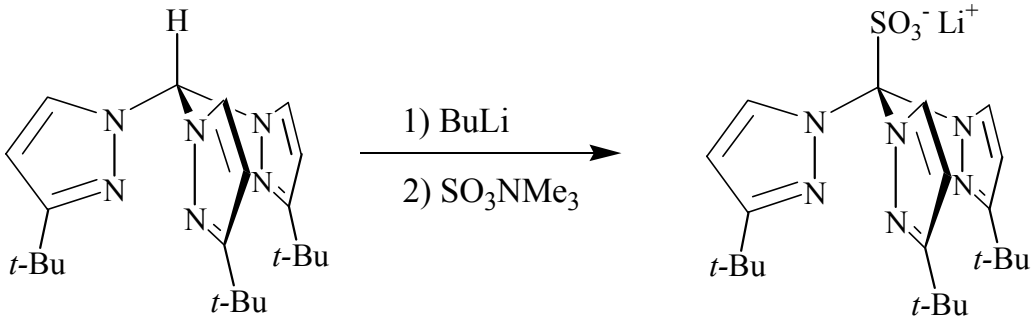


Abbildung 4. Synthese von LiTpms$^{t\text{-Bu}}$.

Die Lithiierung erfolgt selektiv am aciden Methinproton. Ringlithiierung, wie sie bei der Verwendung von Bis(pyrazolyl)methanen als Nebenreaktion auftritt,[22] spielt auch mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium keine Rolle. Die Ursache ist der elektronenziehende Effekt von drei statt zwei Pyrazolylringen und die daraus erhöhte Acidität des Methinprotons. Durch Quenchen mit D_2O wurde festgestellt, dass die Lithiierung auch bei tiefen Temperaturen schnell und quantitativ vonstatten geht.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war über das synthetische Potenzial des lithiierten Tris(pyrazolyl)methans nicht viel bekannt.[23] Erst vor kurzem wurde über die präparativen Möglichkeiten dieser Zwischenstufe berichtet.[24], [25] So wurde Tris(pyrazolyl)methanat in einem Titan-Komplex als erstes nacktes sp^3-hybridisiertes Carbanion strukturell charakterisiert.[26]

Im Gegensatz zu der Umsetzung der lithiierten Zwischenstufe mit dem Schwefeltrioxid-Trimethylamin-Addukt blieben die Versuche mit dem gebräuchlicherem Pyridin-Addukt oder

einsublimiertem Schwefeltrioxid[27] erfolglos. Durch die stärkere Basizität des Trimethylamins im Vergleich zum Pyridin ist das Trimethylamin-Addukt wesentlich stabiler und setzt nur langsam Schwefeltrioxid frei.[28] Dieser Effekt wird durch die geringe Löslichkeit des Trimethylamin-Addukts in thf noch verstärkt, wodurch Nebenreaktionen verringert werden.

Die Einführung der Sulfonatgruppe hat einen deutlichen Effekt auf die Löslichkeit des Liganden. Während sich Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan gut löst, so verschiebt sich die Löslichkeit des neuen Liganden in Richtung polarer Lösungsmittel: LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ ist auch noch in Wasser/Methanol-Gemischen gut löslich. Die *tert*-Butylgruppen haben ihrerseits auch einen starken Einfluss auf die Löslichkeit, dieser ist dem Effekt der Sulfonatgruppe entgegengesetzt. Die Alkalimetallsalze des Tpms-Liganden sind nur in Wasser oder Wasser/Methanol-Gemischen gut löslich. Durch die lipophilen Alkylgruppen sind die Salze des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden auch noch in Lösungsmitteln wie Chloroform oder siedendem Toluol löslich.

Es wurde eine neue Methode zur Isolierung von LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ entwickelt, da die Reinigung von LiTpms auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeiten nicht auf den neuen Liganden übertragen werden kann. Der entscheidende Schritt ist eine Kristallisation aus Toluol, durch welche LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ in analysenreiner Form erhalten wird. Es ist thermisch sehr stabil und unempfindlich gegenüber Wasser.

LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ stellt auf Grund der guten Löslichkeit von Lithiumsalzen in organischen Lösungsmitteln und der damit erschwerten Abtrennung der Nebenprodukte einen ungünstigen Vorläufer für Komplexierungsreaktionen dar. Thallium(I)verbindungen wie Thalliumcyclopentadienid oder TlTp werden hingegen häufig als milde und stabile Ligandtransfer-Reagenzien verwendet.[29] Diese Reagenzien haben den Vorteil, dass sie in Reaktionen mit Metallhalogeniden schwerlösliche, leicht abzutrennende Thalliumhalogenide bilden. Gegen-

über Silber(I) hat Thallium(I) den großen Vorteil, kaum lichtempfindlich zu sein. Aus diesen Gründen wurde das Lithium-Ion in einer Metathesereaktion durch Thallium(I) ersetzt (Abbildung 5). So wurde $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ als Reagenz für Komplexierungsreaktionen erhalten.

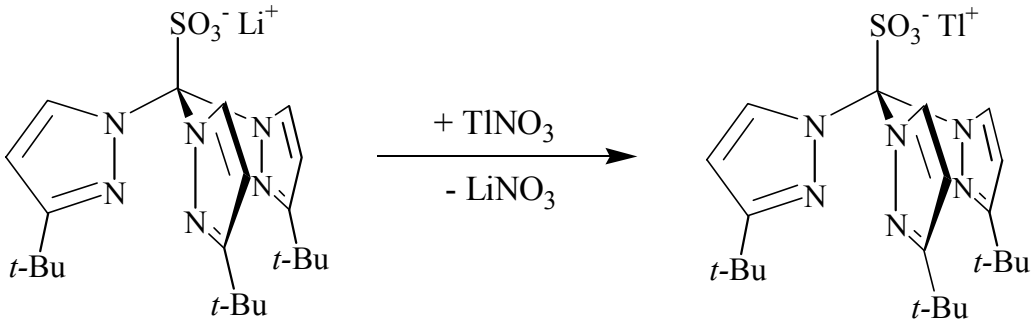


Abbildung 5. Synthese von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$.

Tris(pyrazolyl)methane sind formal Amide der Orthoameisensäure. Als solche werden sie durch Säuren unter Freisetzung von Pyrazol und Ameisensäure schnell hydrolysiert. Der Ligand Tpms zeigt allerdings eine auffällige Stabilität gegenüber Säuren. Selbst bei pH 0 findet man erst nach mehreren Wochen geringe Mengen von freiem Pyrazol als Hydrolyseprodukt. Verantwortlich für diese bemerkenswerte Stabilität ist der negative induktive Effekt der Sulfonatgruppe: Das bei der Hydrolyse nach S_N1 entstehende Carbeniumion wird durch diesen negativen induktiven Effekt destabilisiert und so die Hydrolyse weitgehend unterbunden.
$Tpms^{t\text{-}Bu}$ zeigt ein etwas anderes Verhalten gegenüber Säuren: dieser Ligand ist in verdünnter Essigsäure über längere Zeit stabil und wird in Gegenwart von Mineralsäuren hydrolysiert. Offensichtlich gleicht der positive induktive Effekt der Alkylgruppen den negativen induktiven Effekt der Sulfonatgruppe teilweise aus, so dass die Hydrolyse von $Tpms^{t\text{-}Bu}$ schneller verläuft als die Hydrolyse von Tpms.

Die Hydrolysestabilität des unsubstituierten Liganden Tpms ist ein bemerkenswerter Vorteil gegenüber den analogen Liganden Hydrotris(pyrazolyl)borat und Tris(pyrazolyl)methanthiolat. Letzterer wird schon durch Luftfeuchtigkeit zersetzt.[30]

1.3 Spektroskopische Befunde

^{1}H-NMR- und ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektren von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ zeigen den für den C_{3v}-symmetrischen Liganden zu erwartenden Habitus. Durch den negativen induktiven Effekt der Sulfonatgruppe werden die Resonanzlagen von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ im Vergleich zu Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan zu tieferem Feld verschoben. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist davon besonders das Proton in 5-Position des Pyrazolylrings betroffen, dessen Signal um ca. 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Der induktive Effekt nimmt naturgemäß mit steigender Entfernung von der Sulfonatgruppe ab und ist bei den *tert*-Butylgruppen fast nicht mehr zu erkennen. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum ist das Methin-Kohlenstoff-Atom im Vergleich zu Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan um ca. 15 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auch hier sind die Resonanzlagen der anderen Kerne nur noch geringfügig durch die Sulfonatgruppe beeinflusst.

Das IR-Spektrum von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurde in KBr und Nujol vermessen. Die Spektren sind identisch; durch zusätzlichen Vergleich mit KTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurde ausgeschlossen, dass in KBr Thallium durch Kalium ausgetauscht wird.

Das IR-Spektrum von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ unterscheidet sich bis auf die Banden der Sulfonatgruppe nicht signifikant vom IR-Spektrum des unsubstituierten Tris(3-*tert*-butylpyrazoyl)methans.

Von den Schwingungen der Sulfonatgruppe lässt sich aber nur die Bande der C–S-Valenzschwingung bei 636 cm^{-1} einfach zuordnen. Von Alkylsulfonsäuren ist bekannt, dass die Sulfonatgruppe eine symmetrische und antisymmetrische S–O-Valenzschwingung im fingerprint-Bereich aufweist: ν_{as} = 1230-1120 cm^{-1} und ν_{s} = 1080-1025 cm^{-1}.[31] Tris(3-*tert*-

butylpyrazoyl)methan besitzt im Bereich der symmetrischen S–O-Valenzschwingungen starke Molekülgerüstschwingungen, wodurch eine sichere Zuordnung unmöglich wird. Der asymmetrischen S–O-Valenzschwingung wird die starke Bande bei 1033 cm^{-1} zugeordnet.

Ein Massenspektrum von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ mit einem Molekülpeak ist nur mit der weichen FAB^+ Ionisierungsmethode zu erhalten. Das prominenteste Signal neben dem Quasi-Molekülpeak (*m/z* = 667, $[TlTpms^{t\text{-}Bu} + H]^+$) liegt bei *m/z* = 381 und entspricht der tripodalen Einheit $[C(pz^{t\text{-}Bu})_3]^+$.

1.4 Kristallstruktur von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$

$TlTpms^{t\text{-}Bu}$ kristallisiert aus Methanol triklin in der Raumgruppe P-1 (a = 10.5675(1), b = 10.7703(1), c = 11.7191(2) Å, α = 87.3920(8)°, β = 74.4663(1)° und γ = 81.2366(7)°). Abbildung 6 zeigt einen Zortep Plot von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

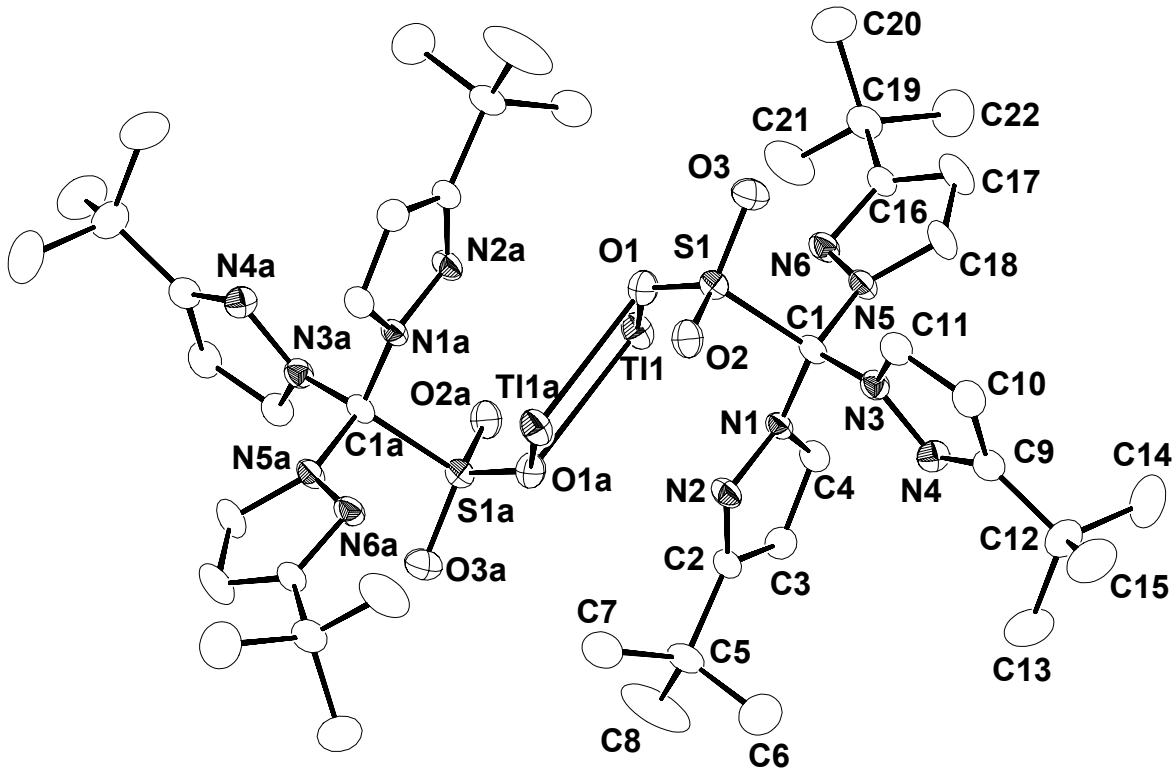


Abbildung 6. Zortep Plot von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$.

Tl1 – O1	2.708(3)	O1 – Tl1 – O1a	80.86(10)
Tl1 – Tl1a	4.1537(3)	O1 – Tl1 – Tl1a	40.79(6)
S1 – O3	1.434(3)	O1a – Tl1 – Tl1a	40.07(6)
S1 – O2	1.456(3)	O2 – S1 – O1	111.72(18)
S1 – O1	1.465(3)	O1 – S1 – C1	102.71(17)
S1 – C1	1.891(4)	S1 – O1 – Tl1	100.26(15)
O1 – Tl1a	2.748(3)	S1 – O1 – Tl1a	135.99(17)
N1 – N2	1.371(4)	Tl1 – O1 – Tl1a	99.14(10)
N1 – C1	1.448(5)	N1 – C1 – N3	109.6(3)
N3 – N4	1.374(5)	N1 – C1 – N5	109.5(3)
N3 – C1	1.451(5)	N3 – C1 – N5	108.6(3)
N5 – N6	1.374(5)	N1 – C1 – S1	110.5(2)
N5 – C1	1.452(5)	N3 – C1 – S1	110.4(3)
		N5 – C1 – S1	108.2(3)

Die Kristallstrukturbestimmung ergab, dass TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ im Festkörper als Dimer vorliegt. Die Sulfonatgruppe koordiniert zwei Thallium-Atome und bildet so die Brücke zwischen den Ligandeinheiten. Eine bindende Thallium-Thallium Wechselwirkung kann auf Grund des großen Tl-Tl Abstandes von 4.15 Å ausgeschlossen werden.[29] Die Struktur von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ unterscheidet sich deutlich von der Struktur von TlTp$^{t\text{-Bu}}$. In diesem Fall wird Thallium durch die drei Pyrazolylringe koordiniert, wobei der Tl–N-Abstand etwas oberhalb der Summe der Kovalenzradien liegt.[32]

2. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Zink

2.1 Einleitung

Zur Synthese von biomimetischen Zink-Komplexen wurde bislang eine Vielzahl von unterschiedlichen Liganden eingesetzt. Im Folgenden sei eine Auswahl an Liganden aufgeführt, mit deren Hilfe mononukleare Zink-Hydroxo-Komplexe als Modelle für Carboanhydrase erhalten wurden. Parkin stellte einen Hydroxo-Komplex mit einem sterisch anspruchsvollen Tris(imidazolyl)phosphan als strukturelles Modell vor, welches mit drei Imidazolylgruppen gut die Bindungssituation des Zink-Atoms in Carboanhydrase realisiert.[33] Ein funktionelles Modell stellt der von Kimura eingeführte Zink-Komplex mit dem makrozyklischen Ligand Triazacyclododecan dar, der insbesondere die pH-abhängige Aktivität der Carboanhydrase simuliert.[7] Strukturelle und funktionelle Modelle wurden erstmals durch sterisch anspruchsvolle Tris(pyrazolyl)borat-Liganden erhalten, deren Nachteil aber die fehlende Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist.[11]

Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität des neuen Liganden Tpms$^{t\text{-Bu}}$ gegenüber Zink beschrieben. Um einen Einstieg in seine Koordinationschemie zu erhalten, werden zunächst die ternären Halogeno-Komplexe und ihre strukturellen Besonderheiten vorgestellt. Diese Komplexe geben wesentliche Einblicke in die koordinativen Eigenschaften des neuen Liganden, die auch für seine Komplexe mit anderen Metallen relevant sind.

Des Weiteren wird die Synthese von Zink-Alkyl-Komplexen vorgestellt. Diese Komplexe eigenen sich als Zwischenstufen für weitere Umsetzungen.

Abschließend werden in diesem Kapitel Versuche beschrieben, Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Zink-Komplexe als neue Modellverbindungen für Enzyme zu synthetisieren. Hierfür sind nicht nur die beschriebenen Zink-Hydroxo-Komplexe von biologischer Relevanz, sondern auch Zink-Nitrato-Komplexe. Sie gelten ebenfalls als strukturelle Modellverbindungen für Zwischenstufen des

katalytischen Zyklus der Carboanhydrase, da Nitrat isoelektronisch zum Hydrogencarbonat ist.[34]

2.2 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Halogeno-Komplexe

2.2.1 Präparative Ergebnisse

Die ternären Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnX] (X = Cl (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**)) wurden aus TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ und den entsprechenden Zinkhalogeniden in Methanol synthetisiert (Gleichung 2).

$$\text{TlTpms}^{t\text{-Bu}} + \text{ZnX}_2 \longrightarrow [\text{Tpms}^{t\text{-Bu}}\text{ZnX}] + \text{TlX}\downarrow$$

Gleichung 2. Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnX], X = Cl (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**).

Die sofortige Bildung von schwerlöslichem Thalliumhalogenid sorgt für einen vollständigen Umsatz. Hier zeigt sich der große Vorteil des Thalliumreagenzes: Die Reaktion von LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit $ZnCl_2$ ist im Gegensatz dazu auch nach mehreren Stunden nicht vollständig.
Die Komplexe **1a** – **c** lösen sich außer in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Hexan in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Besonders die gute Löslichkeit in dem polaren Lösungsmittel Methanol ist hervorzuheben, welche durch die Sulfonatgruppe bewirkt wird. Die Zink-Komplexe der sterisch anspruchsvollen Tp-Liganden sind dagegen in Methanol unlöslich.

2.2.2 Spektroskopische Befunde

Der Ligand Tp$^{t\text{-Bu}}$ bildet mit Zinkhalogeniden ternäre Komplexe mit C_{3v}-Symmetrie, wie an den ^{1}H-NMR-Spektren dieser Komplexe zu erkennen ist. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe **1a** – **c** in $CDCl_3$ zeigen jedoch nicht den Habitus, der für einen C_{3v}-symmetrischen Komplex zu erwarten ist. Für **1a** und **1b** werden drei verschiedene Sätze von Pyrazolylsigna-

len gefunden. Dieses überraschende Verhalten wurde mit NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und mit Hilfe eines EXSY-Spektrums aufgeklärt. Die ^{1}H-NMR-Spektren von **1a** bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 7 exemplarisch gezeigt.

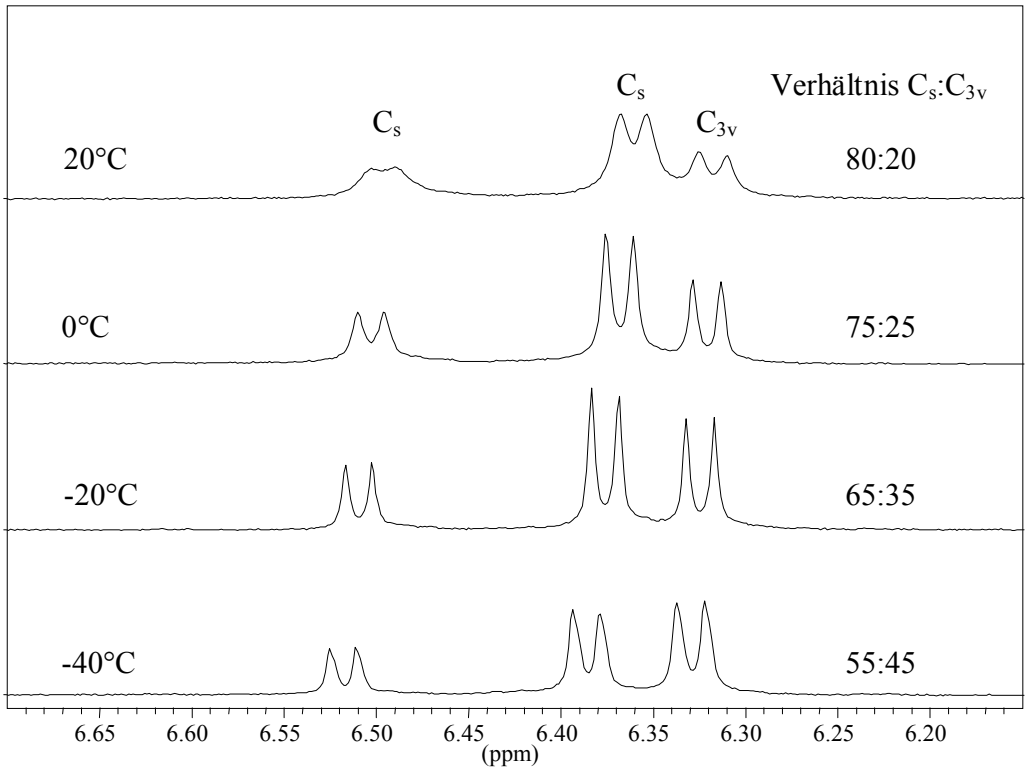


Abbildung 7. ^{1}H-NMR-Spektren von **1a** in $CDCl_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Der Ausschnitt zeigt die Signale der Protonen in 4-Position.

Die Dubletts bei 6.49 ppm und 6.36 ppm besitzen bei jeder Temperatur zwischen -40 – 20 °C ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Wie in Abbildung 7 gut zu erkennen ist, ändert sich allerdings das Intensitätsverhältnis dieser beiden Dubletts zum dritten Signal, dem Dublett bei 6.32 ppm. Bei Temperaturen oberhalb 20 °C koaleszieren die Signale und die Spektren enthalten nur noch eine Sorte von Pyrazolylsignalen. Dieses lässt den Schluss zu, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Spezies besteht. Die Dubletts mit dem Inten-

sitätsverhältnis 1:2 sind einem C_s-symmetrischen Komplex zuzuordnen und das dritte Dublett einem C_{3v}-symmetrischen Komplex (Abbildung 8).

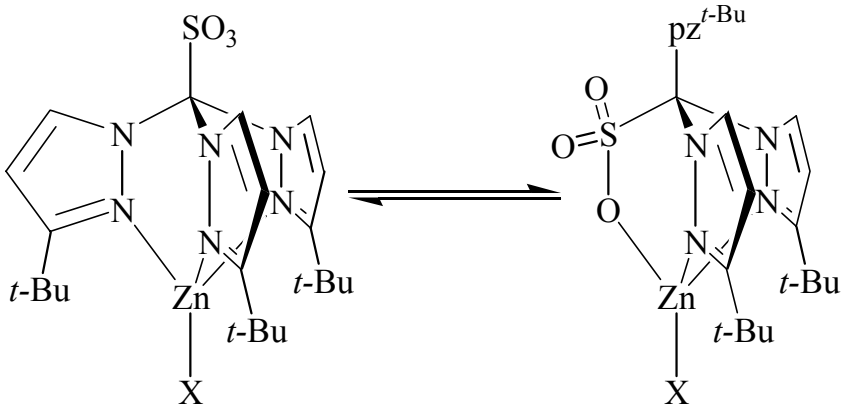


Abbildung 8. Gleichgewicht zwischen einem C_{3v}- und einem C_s-symmetrischen Komplex (X = Cl, Br).

Das Gleichgewicht zwischen beiden Komplexen wurde auch durch das EXSY-Spektrum bestätigt. Das Spektrum von **1a** wird ausschnittsweise in Abbildung 9 dargestellt. Die intensiven Kreuzsignale zeigen den Austausch zwischen allen Protonen in 4-Position und allen Protonen in 5-Position an. Es findet nicht nur ein Austausch zwischen C_{3v}- und C_s-symmetrischer Spezies statt, sondern auch ein Austausch des freien mit den koordinierten Pyrazolylringen innerhalb der C_s-symmetrischen Spezies.

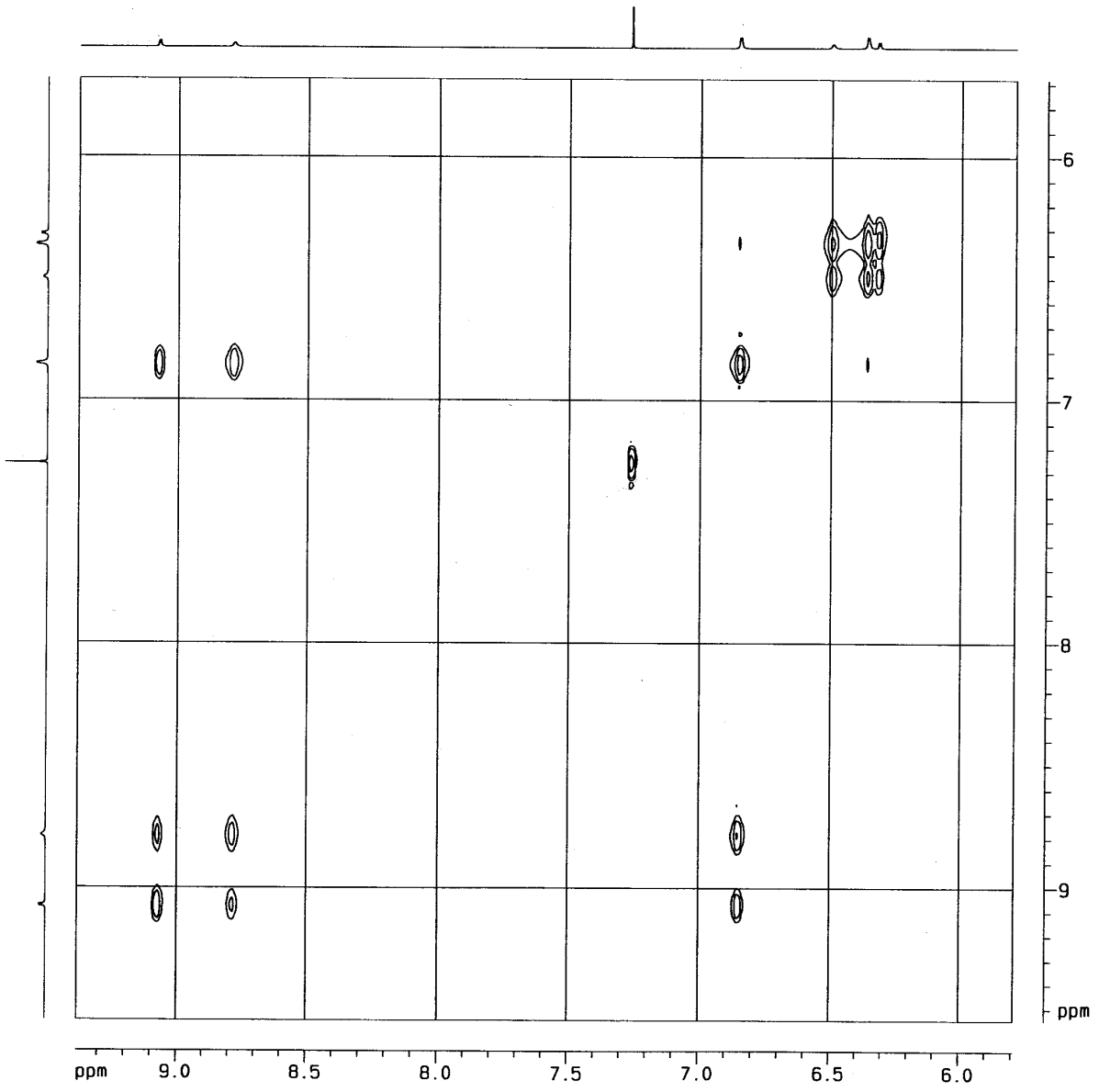


Abbildung 9. EXSY-Spektrum von **1a** in $CDCl_3$. Der Ausschnitt zeigt die Signale der Protonen in 4-Position (6.32 – 6.49 ppm) und in 5-Position (6.85 – 9.07 ppm).

In dem C_s-symmetrischen Komplex koordiniert der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand mit zwei Stickstoff-Atomen und einem Sauerstoff-Atom der Sulfonatgruppe. Damit bildet der Ligand Tpms$^{t\text{-Bu}}$ in **1a** und **1b** zwei verschiedene Koordinationsarten in Lösung: einen N,N,N-Modus und einen N,N,O-Modus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **1c** unterscheidet sich von den Spektren von **1a** und **1b**, da es nur die Signale eines C_s-symmetrischen Komplexes zeigt. Ein C_{3v}-

symmetrischer Komplex im N,N,N-Modus kann auch bei tiefen Temperaturen nicht nachgewiesen werden. Bei höherer Temperatur koaleszieren auch hier die Signale auf Grund des schnellen Austauschs des freien Pyrazolylrings mit den koordinierten Pyrazolylringen.

Die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von **1a** – **c** zeigen den erwarteten Habitus. Es sei erwähnt, dass für **1a** und **1b** nur ein schwaches Signal für das Methin-Kohlenstoff-Atom detektierbar ist und dass die chemische Verschiebung nicht signifikant zu TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ verändert ist. Daraus folgt, dass das Methin-Kohlenstoff-Atom im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum keine Sonde für den Koordinationsmodus darstellt.

Ein weiterer experimenteller Befund ist die Tatsache, dass die ^1H-NMR-Spektren von **1a** – **c** in Methanol-d_4 nicht mehr den charakteristischen Habitus aufweisen wie die Spektren der Komplexe in $CDCl_3$. Sie sind statt dessen identisch mit den Spektren von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ und LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ in Methanol-d_4. Dieses wurde durch ein Aufstockungsexperiment (**1a** + LiTpms$^{t\text{-Bu}}$) bewiesen. Das Erscheinungsbild ändert sich auch nicht beim Abkühlen auf -70 °C. Das lässt den Schluss zu, dass die Komplexe in Methanol dissoziieren.

In den FAB-Massenspektren ist jeweils ein Quasi-Molekülpeak $[M + H]^+$ zu sehen. Peaks charakteristischer Fragmente sind *m/z* = 525 $[Tpms^{t\text{-Bu}}Zn]^+$ und *m/z* = 381 $[C(pz^{t\text{-Bu}})_3]^+$. Ein weiteres erwähnenswertes Signal, welches in allen FAB-Massenspektren von Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Zink-Komplexen auftritt, liegt bei *m/z* = 649. Dieses Signal wird durch den kationischen Komplex $[Tpms^{t\text{-Bu}}Zn(Hpz^{t\text{-Bu}})]^+$ hervorgerufen, der vermutlich im Massenspektrometer durch Abspaltung des Halogeno-Liganden und Anlagerung von freiem Pyrazol entsteht.

Die IR-Spektren (4000 – 400 cm^{-1}) der Komplexe **1a** – **c** wurden sowohl im Feststoff (KBr und Nujol) als auch in Lösung (Dichlormethan) gemessen. Es findet sich kein Unterschied in den Spektren. Die Bande der symmetrischen S–O-Valenzschwingung liegt bei 1035 cm^{-1}, die starke Bande der C–S-Valenzschwingung bei 652 cm^{-1}. Eine IR-spektroskopische Unterscheidung der Halogeno-Komplexe ist nur mit den FIR-Spektren möglich (400 – 50 cm^{-1},

Polyethylenmatrix), da in diesem Bereich die Metall-Ligand-Schwingungen liegen. Durch Vergleich mit dem FIR-Spektrum von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurden die Banden zugeordnet, da hier keine Metall-Stickstoff (ν(Zn–N)) oder Metall-Halogenid-Schwingung (ν(Zn–X)) vorhanden ist (Tabelle 2).

Tabelle 2. Metall-Ligand Valenzschwingungen von **1a** – **c** [cm^{-1}].

	1a	**1b**	**1c**
ν(Zn–X)	379	285	252
ν(Zn–N)	238, 216	238, 215	241, 215
ν(Zn–O)	384	384	382

2.2.3 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (1b)

1b kristallisiert aus thf/Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (a = 20.2171(3), b = 15.6790(2), c = 21.0561(3) Å, β = 115.8650(10)°). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Komplexe mit sehr ähnlicher Geometrie und ein Molekül thf. Abbildung 10 zeigt einen Zortep Plot eines der symmetrieunabhängigen Komplexe. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Zink-Atom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Im Festkörper koordiniert Tpms$^{t\text{-Bu}}$ im N,N,O-Modus.

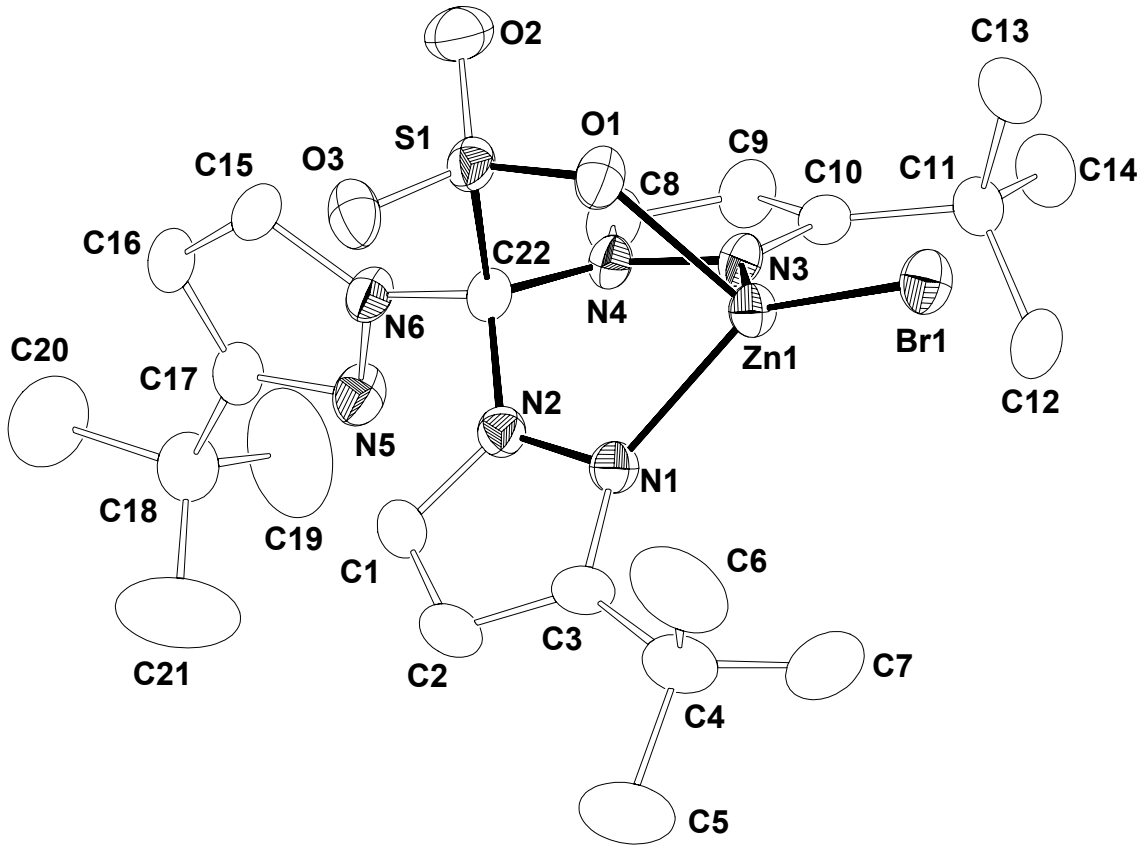


Abbildung 10. Zortep Plot von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (**1b)**.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (**1b)**.

Zn1 – N3	2.014(2)	Zn2 – N9	2.025(2)
Zn1 – O1	2.017(2)	Zn2 – O4	2.032(2)
Zn1 – N1	2.048(2)	Zn2 – N7	2.054(2)
Zn1 – Br1	2.2905(4)	Zn2 – Br2	2.2778(5)
S1 – O2	1.426(2)	S2 – O5	1.431(2)
S1 – O3	1.435(2)	S2 – O6	1.437(2)
S1 – O1	1.463(2)	S2 – O4	1.470(2)
S1 – C22	1.885(3)	S2 – C44	1.880(3)
N3 – Zn1 – O1	91.73(9)	N9 – Zn2 – O4	92.89(9)
N3 – Zn1 – N1	90.42(9)	N9 – Zn2 – N7	89.39(10)
O1 – Zn1 – N1	91.13(9)	O4 – Zn2 – N7	91.25(9)
N3 – Zn1 – Br1	131.13(7)	N9 – Zn2 – Br2	134.66(7)

O1 – Zn1 – Br1	108.04(6)	O4 – Zn2 – Br2	108.55(6)
N1 – Zn1 – Br1	131.74(7)	N7 – Zn2 – Br2	128.08(7)
O2 – S1 – O3	117.88(14)	O5 – S2 – O6	117.37(14)
O2 – S1 – O1	112.35(13)	O5 – S2 – O4	113.41(13)
O3 – S1 – O1	112.81(14)	O6 – S2 – O4	112.25(14)
O2 – S1 – C22	105.27(14)	O5 – S2 – C44	104.76(13)
O3 – S1 – C22	103.17(13)	O6 – S2 – C44	104.63(13)
O1 – S1 – C22	103.48(12)	O4 – S2 – C44	102.50(12)

2.2.4 Diskussion

Die experimentellen Befunde zur Struktur der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Halogeno-Komplexe zeigen deutliche Unterschiede zum Koordinationsverhalten des analogen Tp$^{t\text{-Bu}}$-Liganden. Überraschenderweise ist die Sulfonatgruppe, die zur Steigerung der Hydrophilie eingeführt wurde, ein konkurrierendes Donorzentrum. Dieses war a priori nicht zu erwarten, da die Sulfonatgruppe als schwach koordinierend gilt, insbesondere im Vergleich zu Stickstoffdonoren.[35]

Das gleichzeitige Vorliegen des N,N,N-Modus und des N,N,O-Modus in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zeigt, dass zwischen beiden Isomeren kein großer Stabilitätsunterschied besteht. Das Gleichgewicht liegt aber auf der Seite der C_s-symmetrischen Spezies (Abbildung 11).

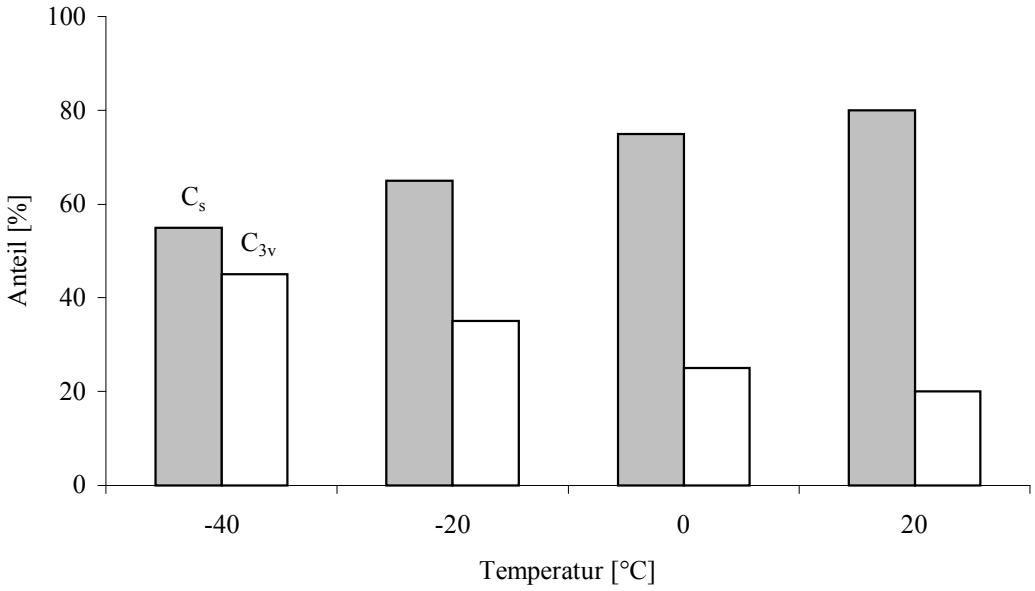


Abbildung 11. Anteil der Isomeren (C_s und C_{3v}) von **1a** bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Raumtemperatur ist für **1a** das Verhältnis C_{3v} zu C_s 1:4, für **1b** ist das Verhältnis sogar 1:10. Der jeweilige Anteil des C_{3v}-symmetrischen Komplexes bei Raumtemperatur sinkt demnach in der Reihe der Halogeno-Komplexe mit X = Cl (**1a**) > Br (**1b**) > I (**1c**) bis auf null ab. Die Bevorzugung des sterisch weniger anspruchsvollen N,N,O-Modus (C_s-symmetrisches Isomer) kann eine Folge des in dieser Reihe zunehmenden sterischen Anspruchs des Halogeno-Liganden sein.

Mit Hilfe der VT-NMR-Untersuchung kann für **1a** die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (K = \frac{c(C_s)}{c(C_{3v})}) \text{ und}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

kann durch eine Auftragung von ln *K* gegen 1/T die Reaktionsenthalpie und Entropie der Umwandlung der C_{3v}-symmetrischen in die C_s-symmetrische Spezies berechnet werden (Abbildung 12).

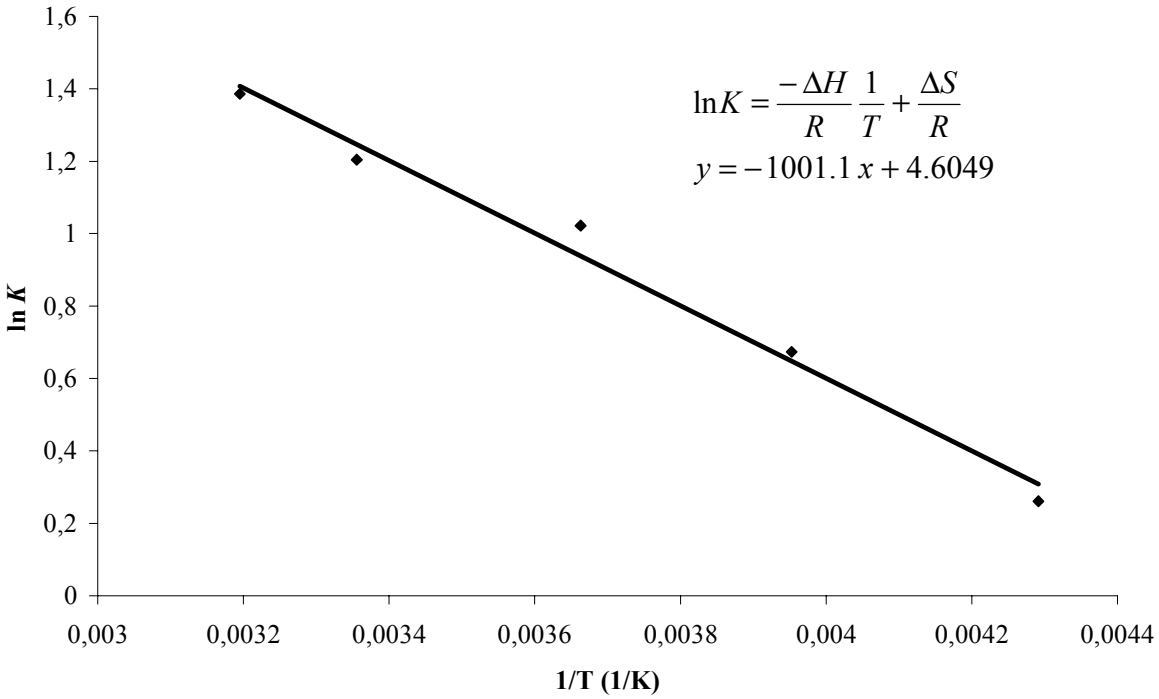


Abbildung 12. Auftragung von ln *K* gegen 1/T für [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnCl] (**1a**).

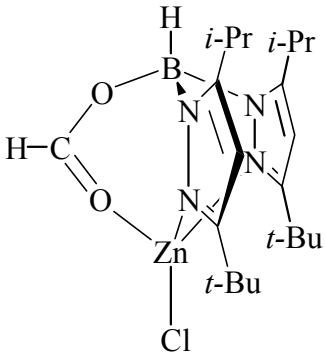
Aus der Steigung der Geraden berechnet sich die Reaktionsenthalpie zu +8.0 kJ mol^{-1} und aus dem Achsenabschnitt die Reaktionsentropie zu +38 J K^{-1} mol^{-1}.‡ Aus diesen Werten folgt, dass die Umwandlung des C_{3v}-symmetrischen Isomeren in das C_s-symmetrische Isomer eine endotherme Reaktion ist. Das C_s-symmetrische Isomer ist aber entropisch so begünstigt, dass das Gleichgewicht im untersuchten Temperaturbereich auf der Seite der C_s-symmetrischen Spezies liegt. Die entropische Begünstigung der C_s-symmetrischen Spezies kann dadurch erklärt werden, dass auf Grund ihres geringeren Dipolmoments im Vergleich zur C_{3v}-symmetrischen Spezies die Lösungsmittelmoleküle weniger geordnet vorliegen und damit die Entropie steigt.

‡ Die Genauigkeit dieser Werte wird mit 5-10 % abgeschätzt.

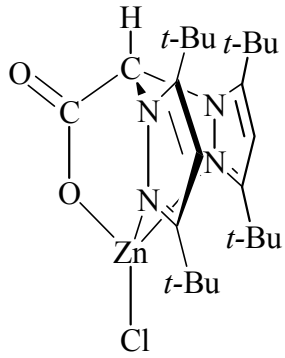
Ein weiterer wichtiger Befund ist, dass die S–O-Valenzschwingungen keine Sonden zur Bestimmung des Koordinationsmodus des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden sind. Dieses ist aus dem Vergleich der Informationen aus den IR-Spektren mit denen aus den ^{1}H-NMR-Spektren und der Strukturanalyse ersichtlich. Aus den ^{1}H-NMR-Spektren von **1a** und **1b** in Dichlormethan und in Chloroform geht hervor, dass in Lösung zwei Isomere vorliegen. Die Strukturanalyse von **1b** hat gezeigt, dass im Festkörper nur das C_s-symmetrische Isomer existiert. Trotzdem sind die IR-Spektren in Lösung identisch mit den Spektren im Festkörper. Daher sind mit Hilfe der S–O-Valenzschwingungen keine Aussagen über den Koordinationsmodus möglich.

Die FIR-Spektren enthalten für alle drei Halogeno-Komplexe eine Bande für die Zn–O-Valenzschwingung. Das weist darauf hin, dass der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand in den Komplexen **1a** – **c** im Festkörper im N,N,O-Modus koordiniert.

Tripodale Ligandensysteme mit N,N,O-Donor Anordnung sind von großem Interesse in der Bioanorganischen Chemie, da sie zur Synthese von Modellen für Enzyme mit der sogenannten facial koordinierenden 2-His-1-Carboxylat Triade verwendet werden. Dieser Begriff wurde von Que geprägt und bezieht sich auf Enzyme mit 2 Stickstoffdonorzentren (Histidin) und einem Sauerstoffdonorzentrum (Glutamat oder Aspartat) im katalytischen Zentrum.[36] Dieses Bindungsmotiv tritt häufig in Nichthäm-Eisen-Enzymen aber auch in Zink-Enzymen wie Thermolysin und Carboxypeptidase auf. Die Letzteren sind wie die Carboanhydrase hydrolytisch wirkende Enzyme. Für die 2-His-1-Carboxylat Triade existieren bislang nur zwei geeignete monoanionische N,N,O-Modellliganden.[37], [38] Zink-Chloro-Komplexe mit diesen Liganden sind in Abbildung 13 gezeigt. Beide Verbindungen gelten als strukturelle Modelle für die Enzyme Thermolysin und Carboxypeptidase.



A[37]



B[38]

Abbildung 13. Zink-Komplexe mit monoanionischen N,N,O-Liganden.

Aus Abbildung 13 ist ersichtlich, dass diese Komplexe eine große Ähnlichkeit zur Festkörperstruktur von **1b** aufweisen. In Tabelle 4 sind Zn–O und Zn–N Bindungslängen in **1b**, **A**, **B** und in den Enzymen gegenübergestellt.

Tabelle 4. Bindungslängen [Å] Zn–O und Zn–N in den Komplexen **1b**, **A**, **B** und den Enzymen Thermolysin und Carboxypeptidase.

	1b	**A**	**B**	**Thermolysin**[39]	**Carboxypeptidase**[38]
Zn–O	2.025(1)	2.065(4)	1.990(2)	2.08	2.2
Zn–N	2.020(1)	2.004(3)	2.067(3)	2.08	2.2
Zn–N	2.051(1)	2.016(3)	2.053(2)	2.10	2.2

Der Vergleich von **1b** mit **B** ist besonders interessant, da beide Liganden auf ein Poly(pyrazolyl)methan-Gerüst aufbauen. In **B** ist allerdings der Sauerstoffdonor, wie in den Enzymen, eine Carboxylatgruppe statt einer Sulfonatgruppe. An der signifikant längeren Zn–O Bindung ist ersichtlich, dass die Sulfonatgruppe ein schwächerer Donor ist als die Carboxylatgruppe.

2.3 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Alkyl-Komplexe

2.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Synthese der Halogeno-Komplexe zeigte, dass die Verwendung des Thalliumsalzes von Tpms$^{t\text{-Bu}}$ sowohl für einen schnellen und quantitativen Ablauf der Reaktion als auch für die einfache Isolierung der Produkte entscheidend ist. Dieses ist bei der Synthese von Zink-Alkyl-Komplexen ebenso der Fall: Bei der Reaktion von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit Dialkylzink-Verbindungen bilden sich intermediär Thallium-Alkyle. Diese sind jedoch nicht stabil und zersetzen sich unter Bildung von metallischem Thallium,[40] welches sehr leicht durch Zentrifugation abzutrennen ist. Auf diese Weise konnten zwei neue Alkyl-Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnR] (R = Me (**2a**), Et (**2b**)) dargestellt werden (Gleichung 3).

$$\mathrm{TlTpms^{t\text{-}Bu} + ZnR_2 \longrightarrow [Tpms^{t\text{-}Bu}ZnR] + Tl\downarrow + 1/2\ R_2\uparrow}$$

Gleichung 3. Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnR], R = Me (**2a**), Et (**2b**).

2.3.2 Spektroskopische Befunde

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **2a** und **2b** in C_6D_6 zeigen jeweils 2 Signalsätze für die Protonen des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden im Intensitätsverhältnis 1:2 und einen Signalsatz für den Alkyl-Liganden. Das zeigt, dass Tpms$^{t\text{-Bu}}$ in Lösung ausschließlich C_s-symmetrisch ist und im N,N,O-Modus koordiniert. Die Signale der Pyrazolylprotonen sind verbreitert, da wie bei den Halogeno-Komplexen ein Austausch der koordinierten Pyrazolylringe durch den freien Pyrazolylring erfolgt. Bei tiefen Temperaturen bleibt dieses Erscheinungsbild erhalten, allerdings sind die Pyrazolylsignale scharf, da der Austauschprozess stark verlangsamt ist. Eine C_{3v}-symmetrische Spezies ist bis -70 °C nicht nachweisbar. Der N,N,O-Koordinationsmodus wird durch die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren bestätigt. Die chemischen Verschiebungen sind vergleich-

bar mit den Daten der analogen $Tp^{t\text{-}Bu}$-Komplexe.[41] **2a** und **2b** sind so stabil, dass im FAB^+ Massenspektrum jeweils ein Quasi-Molekülpeak $[M + H]^+$ zu finden ist.

2.3.3 Diskussion

Zink-Alkyl-Komplexe werden häufig als Zwischenstufen synthetisiert, um sie mit protischen Reagenzien zu weiteren Produkten umzusetzen.[41], [42] Diese Derivatisierung hat den Vorteil, dass nur gasförmige Nebenprodukte anfallen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von **2b** gegenüber verschiedenen protischen Reagenzien überprüft. Eine gut zu verfolgende Reaktion ist die Umsetzung mit *p*-Nitrophenol, da der entstehende Nitrophenolat-Komplex an seiner gelben Farbe zu erkennen wäre. Überraschenderweise reagiert **2b** nicht mit *p*-Nitrophenol. Auch in siedendem thf wird kein Phenolat-Komplex gebildet. Im ^{1}H-NMR Spektrum der Reaktionsmischung wurden statt dessen die Signale der Edukte gefunden. Trotz des sauren Charakters von *p*-Nitrophenol ($pK_s = 7.15$) trat keine Reaktion ein. Verwendet man als protisches Reagenz Essigsäure, so reagiert **2b** unmittelbar und vollständig unter der Bildung eines Acetato-Komplexes und von Ethan, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Offenbar wird der Ethyl-Ligand durch die *tert*-Butylgruppen so gut abgeschirmt, dass die Reaktion mit *p*-Nitrophenol unterbleibt. Diese Inertheit gegenüber schwach sauren Reagenzien wurde auch für verschiedene $Tp^{Cum,Me}$-Zink-Alkyl-Komplexe beschrieben.[43] Auch in diesen Fällen ist der Alkyl-Ligand durch sterisch anspruchsvolle Reste an den Pyrazolylringen abgeschirmt.

Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität von **2b** gegenüber Essigsäure und die Analyse der Produkte genauer beschrieben.

2.4 Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Acetato-Komplexe

2.4.1 Präparative Ergebnisse

Der Ethyl-Komplex **2b** wurde in thf mit Essigsäure umgesetzt. Durch die Variation des stöchiometrischen Verhältnisses entstehen unterschiedliche Reaktionsprodukte (Abbildung 14). Wird **2b** in einem 1:1 Verhältnis mit Essigsäure umgesetzt, so entsteht der erwartete Acetato-Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnOAc] (**3a**). Setzt man nur ein halbes Äquivalent an Essigsäure in Gegenwart von Spuren von Wasser ein, so wird der dimere Zink-Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**) gebildet. **3b** enthält einen verbrückenden Acetato- und einen verbrückenden Hydroxo-Ligand.

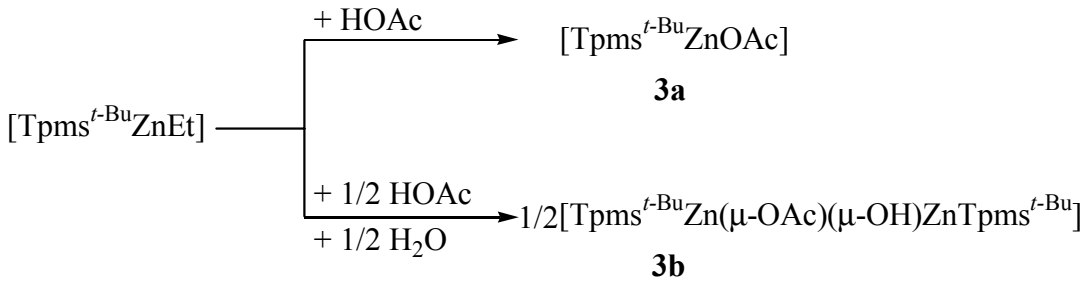


Abbildung 14. Synthese der Acetato-Komplexe **3a** und **3b**.

2.4.2 Spektroskopische Befunde

Die Acetato-Komplexe **3a** und **3b** lassen sich sehr gut mit spektroskopischen Methoden unterscheiden. Zum einen ist in den ^{1}H-NMR-Spektren das Verhältnis der Signalintensitäten der Pyrazolylprotonen zum Methylsignal des Acetato-Liganden verschieden. Zum anderen ist die OH-Valenzschwingung von **3b** mit einer scharfen Bande bei 3620 cm^{-1} im IR-Spektrum eine sehr gute Sonde für die nichtassoziierte OH-Gruppe.

Tabelle 5. Carboxylat-Valenzschwingung [cm^{-1}] von **3a** und **3b**.

	$\nu_{as}(CO_2)$	$\nu_s(CO_2)$	$\Delta\nu(CO_2)$
3a	1592	1331	261
3b	1573	1437	136

Tabelle 5 zeigt die Carboxylat-Valenzschwingungen $\nu_{as}(CO_2)$ und $\nu_s(CO_2)$ von **3a** und **3b**. Die Lage der Bande für die asymmetrische Schwingung $\nu_{as}(CO_2)$ und die Differenz $\Delta\nu(CO_2) = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2)$ sind gute Sonden um den Koordinationsmodus des Acetato-Liganden zu bestimmen.[44] Im Fall von **3a** ist die Lage der Bande $\nu_{as}(CO_2)$ bei 1592 cm^{-1} und der große Wert von 261 cm^{-1} für $\Delta\nu(CO_2)$ ein Zeichen für eine einzähnige Koordination des Acetato-Liganden. Diese η^1-Koordination wurde für den Komplex [$Tp^{t\text{-}Bu}$ZnOAc] durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen und ist auch in anderen Tp^R-Zink-Carboxylato-Komplexen gut bekannt.[45], [46] Die Bande $\nu_{as}(CO_2)$ des Komplexes **3b** ist mit 1573 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und die Differenz $\Delta\nu(CO_2)$ ist mit 136 cm^{-1} deutlich kleiner als bei **3a**. Diese Werte sind für einen verbrückenden Acetato-Liganden charakteristisch.[44]

2.4.3 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-}Bu}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-}Bu}$] (3b)

3b kristallisiert aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe I2/a (a = 30.245(2), b = 11.0222(5), c = 38.801(3)) Å, β = 98.508(10)°). Die Elementarzelle enthält ein Molekül des Lösungsmittels. Abbildung 15 zeigt einen Ortep Plot von **3b**. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

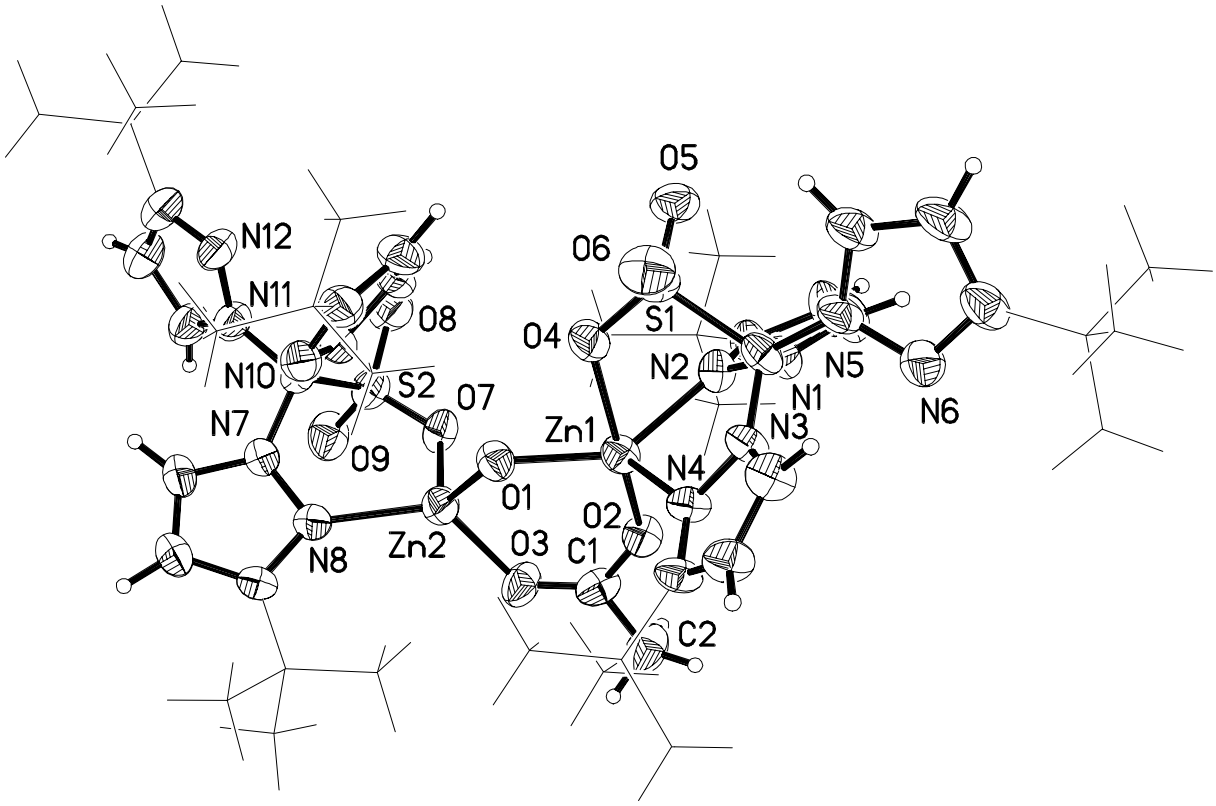


Abbildung 15. Ortep Plot von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**).

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**).

Zn(1)-O(1)	1.938(3)	O(1)-Zn(1)-O(2)	95.74(12)
Zn(1)-O(2)	2.029(3)	O(1)-Zn(1)-N(2)	138.49(14)
Zn(1)-N(2)	2.064(4)	O(2)-Zn(1)-N(2)	94.64(14)
Zn(1)-N(4)	2.116(4)	O(1)-Zn(1)-N(4)	119.83(14)
Zn(1)-O(4)	2.273(3)	O(2)-Zn(1)-N(4)	107.16(13)
Zn(2)-O(1)	1.930(3)	N(2)-Zn(1)-N(4)	94.90(16)
Zn(2)-O(3)	1.939(3)	O(1)-Zn(1)-O(4)	82.19(11)
Zn(2)-O(7)	2.002(3)	O(2)-Zn(1)-O(4)	170.55(12)
Zn(2)-N(8)	2.053(4)	N(2)-Zn(1)-O(4)	81.13(13)

S(1)-O(5)	1.428(3)	N(4)-Zn(1)-O(4)	81.72(13)
S(1)-O(6)	1.442(3)	O(1)-Zn(2)-O(3)	101.98(13)
S(1)-O(4)	1.458(3)	O(1)-Zn(2)-O(7)	115.72(13)
S(1)-C(3)	1.888(5)	O(3)-Zn(2)-O(7)	98.45(14)
S(2)-O(8)	1.428(4)	O(1)-Zn(2)-N(8)	118.04(13)
S(2)-O(9)	1.437(3)	O(3)-Zn(2)-N(8)	126.15(16)
S(2)-O(7)	1.482(3)	O(7)-Zn(2)-N(8)	95.11(15)
S(2)-C(25)	1.861(5)	Zn(2)-O(1)-Zn(1)	123.12(14)
O(2)-C(1)	1.293(5)	O(3)-C(1)-O(2)	125.4(5)

Die Kristallstrukturanalyse von **3b** bestätigt die verbrückende Natur des Acetato- und des Hydroxo-Liganden. Es ist allerdings überraschend, dass die Zink-Atome unterschiedliche Koordinationszahlen besitzen: vier und fünf. Ein Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand koordiniert im bekannten N,N,O-Modus, wohingegen der andere als zweizähniger N,O-Ligand koordiniert. Diese unterschiedlichen Koordinationsmodi resultieren aus der asymmetrischen Brücke zwischen den Zink-Atomen. Wegen der kurzen Hydroxo-Brücke ist der Komplex gewinkelt, daher verhindern abstoßende Wechselwirkungen der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen die Koordination eines zweiten Pyrazolylrings.

2.4.4 Diskussion

Dinukleare Einheiten mit einer Hydroxo-Brücke wie der dimere Komplex **3b** sind auch in Zink-Enzymen bekannt. Es wird angenommen, dass das verbrückende Hydroxid-Ion als Nukleophil metallgebundene Substrate angreift.[47] Ein Beispiel ist das Zink-Enzym Phospholipase C (PLC), welches Phospholipide hydrolysiert (Abbildung 16).

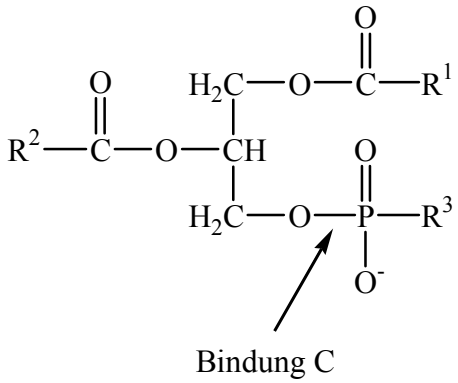


Abbildung 16. Phospholipidsubstrat. Bindung C wird durch Phospholipase C gespalten.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse der PLC von Bacillus cereus konnten drei Zink-Atome im aktiven Zentrum nachgewiesen werden, von denen zwei über eine Hydroxo-Brücke oder ein Wassermolekül sowie über eine Carboxylato-Brücke einer Aspartateinheit miteinander verbunden sind.[48] Der Zink-Zink-Abstand beträgt 3.3 Å. Beide Zink-Atome werden zusätzlich durch zwei Stickstoffdonoren und einen Sauerstoffdonor koordiniert und befinden sich damit in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre (Abbildung 17). Das dritte schwächer gebundene Zink-Atom ist weiter von der dinuklearen Einheit entfernt.

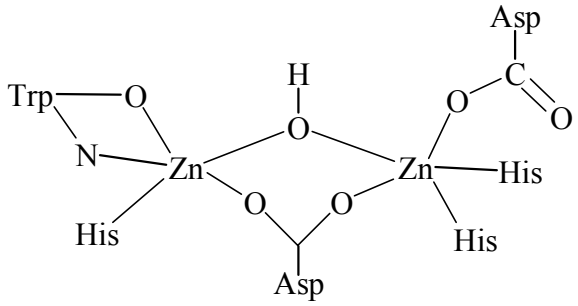
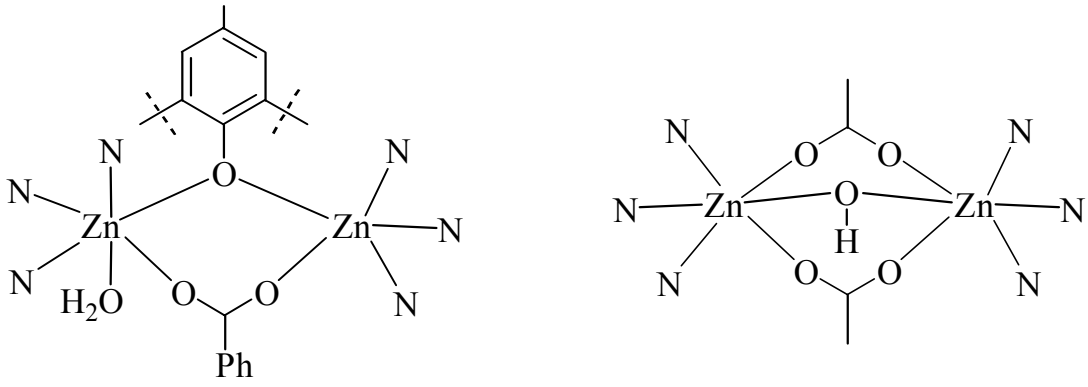


Abbildung 17. Die dinukleare Einheit im aktiven Zentrum der Phospholipase C.

Dinukleare Metalloenzyme sind von aktuellem Interesse, da sie weit weniger untersucht sind als mononukleare Enzyme.[49] Zweikernige Zink-Komplexe, die als Modelle für die dinuklea-

re Einheit der PLC dienen, sind bislang selten. Das bisher beste strukturelle Modell ist der phenoxyverbrückte Zink-Komplex $[Zn_2(bbap)H_2O(\mu\text{-}OBz)](ClO_4)_2$[§] (**C**) mit einem Zink-Zink-Abstand von 3.443(3) Å.[50] Eine weitere strukturelle Modellverbindung ist der Komplex $[LZn(\mu\text{-}OAc)_2(\mu\text{-}OH)ZnL]$[**] (**D**).[51] Dieser besitzt allerdings neben der Hydroxo-Brücke zwei Carboxylato-Brücken und daher einen etwas kleineren Zink-Zink-Abstand von 3.311(2) Å (Abbildung 18).



C[50] **D**[51]

Abbildung 18. Modellverbindungen für Phospholipase C.

Beide Modellverbindungen haben gemeinsam, dass sie nur Stickstoffdonoren als terminale Liganden enthalten (**C** enthält zusätzlich einen Aqua-Liganden). Die N,N,O-Koordinationssphäre der Proteinumgebung wird nicht simuliert. Der dinukleare Komplex **3b** hingegen beinhaltet eine biomimetische N,N,O- und eine N,O-Ligandensphäre. Der Zink-Zink-Abstand beträgt 3.4008(8) Å. **3b** stellt somit ein gutes strukturelles Modell für die dinukleare Einheit des Enzyms PLC dar.

[§] bbap = 2,6-Bis[bis(2-benzimidazoylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenolat

[**] L = 1,4,7-Triazacyclononan

Ein weiteres interessantes dinukleares Zink-Enzym, dessen Struktur kürzlich aufgeklärt wurde, ist die Phosphotriesterase von Pseudomonas diminuta.[52] Dieses Enzym katalysiert die Hydrolyse von Organophosphor-Pestiziden und Nervengiften. Das aktive Zentrum der Phosphotriesterase ist in Abbildung 19 gezeigt.

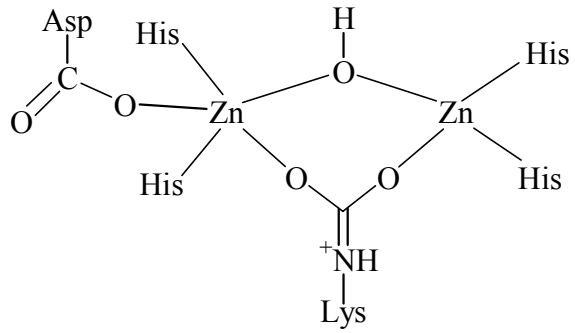


Abbildung 19. Das aktive Zentrum der Phosphotriesterase.

Wie in **3b** besitzt ein Zink-Atom die Koordinationszahl fünf und das andere die Koordinationszahl vier. Die Brücke zwischen den Zink-Atomen wird hier durch einen Hydroxo-Liganden und die carbamylierte Aminosäure Lysin gebildet. Der Zink-Zink-Abstand beträgt 3.3 Å. Auch in diesem Fall besteht zwischen **3b** und dem Enzym eine große strukturelle Ähnlichkeit.

Zink-Zink-Abstände der Enzyme Phospholipase C, Phosphotriesterase und der Modellverbindungen **3b**, **C** und **D** sowie Carboxylat-Valenzschwingungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Zn–Zn Abstände [Å] und Carboxylat-Valenzschwingungen [cm^{-1}].

	Abstand Zn–Zn	$\nu_{as}(CO_2)$	$\nu_s(CO_2)$	$\Delta\nu(CO_2)$	ν(OH)
Phospholipase C [48]	3.3				
Phosphotriesterase [52]	3.3				
3b	3.4008(8)	1573	1437	136	3620
C	3.443(3)	1590	1440	150	
D	3.311(2)	1607	1466	141	3668

2.5 Gibt es Wege zu einkernigen Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Zink Hydroxo- oder Nitrato-Komplexen?

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass mit dem Liganden Tpms$^{t\text{-Bu}}$ eine Modellverbindung für dinukleare Zink-Enzyme erhalten werden kann. Im Folgenden werden Versuche beschrieben, Modellverbindungen für mononukleare Zink-Komplexe zu synthetisieren.

2.5.1 Untersuchungen zur Darstellung eines Hydroxo-Komplexes

Zur Synthese eines Hydroxo-Komplexes wird in der Regel ein Zinksalz mit einem schwach koordinierenden Anion eingesetzt, welches dann durch Wasser oder ein Hydroxid-Ion ausgetauscht wird. Als besonders geeignet stellte sich die Kombination $Zn(ClO_4)_2$ / KOH in Methanol heraus.[11] Die Umsetzung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit $Zn(ClO_4)_2$ und KOH liefert allerdings nicht den erwarteten Hydroxo-Komplex, sondern den Pyrazol-Komplex $[Zn(Hpz^{t\text{-Bu}})_4](ClO_4)_2$ (**4a**). Die Variation der Versuchsbedingungen (Wechsel des Lösungsmittels, Variation der Reaktionsdauer, Austausch von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ durch LiTpms$^{t\text{-Bu}}$) führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Reaktion wurde auch ohne Zusatz von KOH durchgeführt. In diesem Fall wurde ebenfalls der Ligand hydrolysiert und nur **4a** gebildet. Die Identität des Hydrolyseprodukts **4a** wurde durch eine separate Synthese aus Pyrazol und $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ bestätigt.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **4a** weist neben den Signalen der Pyrazolylprotonen und der *tert*-Butylgruppe ein breites Signal bei 11 ppm auf, welches für das am Stickstoff gebundene Proton charakteristisch ist. Die Hydrolyse des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden ist durch das Auftreten dieses Signals gut spektroskopisch zu verfolgen. Des Weiteren fehlt im ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektrum das Signal des Methin-Kohlenstoff-Atoms. Das IR-Spektrum zeichnet sich durch die Abwesenheit der Banden der Sulfonatgruppen aus. Statt dessen sind die intensiven breiten Banden des nichtkoordinierten Perchlorat-Anions (1121 cm^{-1}, 625 cm^{-1}) zu sehen.

Eine Alternative zum schwach koordinierenden Perchlorat-Anion ist das ebenfalls schwach koordinierende Trifluorsulfonat-Anion (OTf). $Zn(OTf)_2$ wurde erfolgreich zur Synthese von Zink-Aqua-Komplexen eingesetzt.[53] Die Verwendung von $Zn(OTf)_2$ führte aber auch zur Hydrolyse des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden, wie NMR-spektroskopisch anhand des entstehenden N-H-Signals nachgewiesen wurde.

2.5.2 Untersuchungen zur Darstellung eines Nitrato-Komplexes

Die direkte Umsetzung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in Methanol oder thf führte wiederum nur zur Hydrolyse des Liganden und der Bildung des Pyrazol-Komplexes $[Zn(NO_3)_2(Hpz^{t\text{-Bu}})_2]$ (**4b**). Ein alternativer Reaktionsweg zu einem Nitrato-Komplex wäre die Umsetzung von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnCl] (**1a**) mit $AgNO_3$ oder $TlNO_3$. Auch diese Versuche blieben erfolglos, aus der Reaktionsmischung wurde nur **1a** zurückgewonnen.

Die Bildung des Pyrazol-Komplexes **4b** konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch anhand des N–H-Signals bei 11.6 ppm leicht erkannt werden. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektrum fehlt wie bei **4a** das Signal des Methin-Kohlenstoff-Atoms. Im IR-Spektrum fehlen die Banden der Sulfonatgruppe, statt dessen sind die intensiven breiten Banden des koordinierten Nitrat-Anions (1504 cm^{-1}, 1282 cm^{-1}) zu sehen.

2.6 Diskussion

Die Untersuchung der Reaktivität des neuen Liganden Tpms$^{t\text{-Bu}}$ gegenüber Zink ergab, dass der Ligand prinzipiell ein tripodaler Stickstoffdonor ist. Die Sulfonatgruppe stellt allerdings ein konkurrierendes Donorzentrum dar. In welchem Ausmaß die Sulfonatgruppe als Donorzentrum fungiert, ist - wie die Komplexe **1a** – **c** zeigen - nicht vorherzusehen, sondern muss experimentell bestimmt werden.

Ein wichtiger Befund ist, dass bei der Synthese der Halogeno-, Alkyl- und Acetato-Komplexe keine Hydrolyse des Liganden stattfindet. Zur Beurteilung dieses Ergebnisses sei der Ligand Tris(3-*tert*-butyl-5-methylpyrazolyl)methan angeführt, da dieser bereits bei der Anwesenheit von Zinkbromid in Methanol unter Bildung des entsprechenden Pyrazol-Komplexes hydrolysiert wird.[54] Die erhöhte Stabilität des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden ist ein Effekt der Sulfonatgruppe (Kapitel 1). Der stabilisierende Einfluss ist aber nicht ausreichend, um generell eine Hydrolyse zu verhindern. Die Umsetzungen des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ ergaben, dass der Ligand von diesen Reaktionspartnern leicht hydrolysiert wird. Diese Hydrolyse war a priori nicht zu erwarten, da TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in Methanol auch gegenüber einem Überschuss an Essigsäure über längere Zeit stabil ist.

3. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Kupfer

3.1 Einleitung

In dem vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass Zink durch den Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden in verschiedenen Koordinationsmodi gebunden wird: in einem N,N,N- und in einem N,N,O-Modus. Die Koordination im N,N,O-Modus ist gegenüber dem N,N,N-Modus bevorzugt. Um das Potenzial von Tpms$^{t\text{-Bu}}$ als tripodaler Stickstoffchelatligand zu untersuchen, wurde seine Reaktivität in der Kupfer(I)-Chemie getestet. Kupfer(I) bietet sich an, da es als weiches Übergangsmetall Stickstoffdonoren gegenüber Sauerstoffdonoren bevorzugt. Kupfer(I)-Komplexe besitzen in der Regel die Koordinationszahl vier und eine tetraedrische Koordinationssphäre.[55] Diese Geometrie muss bei Metallen wie Zink durch sterisch anspruchsvolle Liganden erzwungen werden.

Des Weiteren ist die Fähigkeit des Kupfer(I)-Ions, Kohlenmonoxid reversibel aufzunehmen, für die Synthese von Carbonyl-Komplexen interessant. Die Analyse der CO-Schwingungsfrequenz in diesen Verbindungen erlaubt Aussagen über die Donorfähigkeit von Coliganden. So sind Carbonyl-Komplexe sowohl mit monoanionischen Tp-Liganden als auch mit neutralen Tris(pyrazolyl)methan-Liganden bekannt. Eine Einordnung der Donorfähigkeit des Tpms- und Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden in eine Reihe verwandter Liganden ist somit möglich und wird im Folgenden durchgeführt.

3.2 Carbonyl-Komplexe

3.2.1 Präparative Ergebnisse

Ein übliches Edukt für die Synthese von Carbonyl-Komplexen des Kupfer(I) stellt $[Cu(NCMe)_4]PF_6$ dar. Es bildet in Lösung in Gegenwart von Kohlenmonoxid Carbonyl-

Komplexe unbekannter Zusammensetzung, die sich in situ mit anderen Liganden zu weiteren Produkten umsetzen lassen.[56] Führt man diese Reaktion in Methanol mit KTpms durch, so fällt nach kurzer Zeit [TpmsCu(CO)] (**5a**) als farbloser Feststoff aus (Gleichung 4). **5a** ist im festen Zustand stabil.

$$\text{KTpms} + [\text{Cu(NCMe)}_4]\text{PF}_6 \xrightarrow{+\,\text{CO}} [\text{TpmsCu(CO)}] + \text{KPF}_6 + 4\,\text{NCMe}$$

Gleichung 4. Synthese von [TpmsCu(CO)] (**5a**).

Wird diese Reaktion mit $\text{TlTpms}^{t\text{-Bu}}$ durchgeführt, so erhält man statt des Carbonyl-Komplexes den analogen Acetonitril-Komplex. Daher wurde ein alternativer Weg eingeschlagen.

Neben $[\text{Cu(NCMe)}_4]\text{PF}_6$ sind Kupfer(I)-halogenide oft verwendete Ausgangsverbindungen für die Synthese von Carbonyl-Komplexen. Wird eine Suspension von CuCl in Dichlormethan mit Kohlenmonoxid gesättigt und dann mit $\text{TlTpms}^{t\text{-Bu}}$ umgesetzt, so bildet sich unter einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre der Komplex $[\text{Tpms}^{t\text{-Bu}}\text{Cu(CO)}]$ (**5b**) (Gleichung 5).

$$\text{TlTpms}^{t\text{-Bu}} + \text{CuCl} \xrightarrow{+\,\text{CO}} [\text{Tpms}^{t\text{-Bu}}\text{Cu(CO)}] + \text{TlCl}\downarrow$$

Gleichung 5. Synthese von $[\text{Tpms}^{t\text{-Bu}}\text{Cu(CO)}]$ (**5b**).

Wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, so färbt sich die Lösung langsam grün. Durch erneutes Sättigen mit Kohlenmonoxid entfärbt sich die Lösung wieder weitgehend. Offenbar verliert **5b** in Lösung leicht Kohlenmonoxid, ein Befund, der z. B. auch von dem Cyclopentadienyl-Komplex [CpCu(CO)] bekannt ist.[57] Zur Isolierung wurde **5b** daher

unter einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre mit Hexan ausgefällt. Im festen Zustand ist **5b** stabil und setzt kein Kohlenmonoxid frei.

3.2.2 Spektroskopische Befunde

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes [TpmsCu(CO)] (**5a**) in CD_2Cl_2 und $CDCl_3$ enthält bei 20 °C eine Sorte von Pyrazolylsignalen. Das Signal des Protons in 5-Position des Pyrazolylrings ist allerdings sehr stark verbreitert. Dieses deutet auf einen dynamischen Prozeß hin, welcher durch VT-NMR-Messungen und mit Hilfe eines Tieftemperatur-H,H-COSY-Spektrums aufgeklärt wurde.

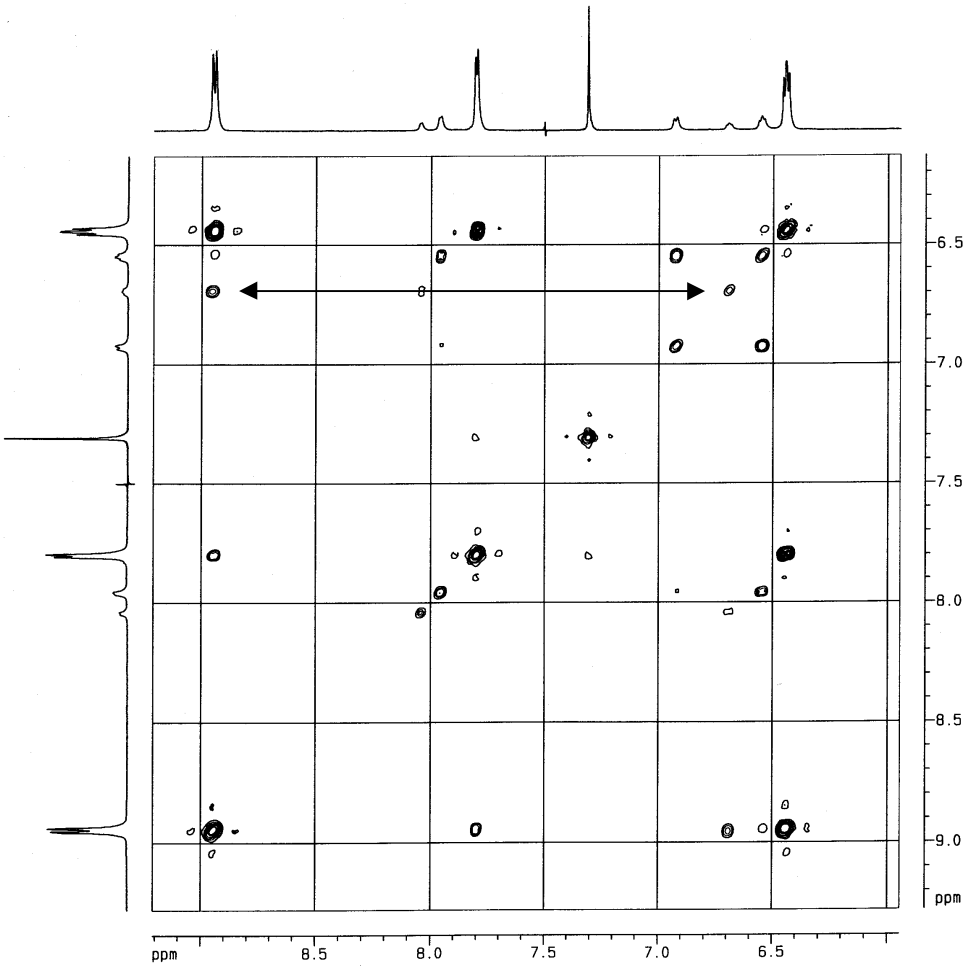


Abbildung 20. H,H-COSY-Spektrum von **5a** in $CDCl_3$ bei -60 °C. Die Korrelation zum verdeckten Signal ist durch den Pfeil markiert.

Bei einer Temperatur von -60 °C sind die drei intensiven Pyrazolylsignale einer C_{3v}-symmetrischen Spezies und fünf Signale einer C_s-symmetrischen Spezies zu erkennen. Für einen Komplex im N,N,O-Modus sind aber sechs Signale zu erwarten. Mit Hilfe des H,H-COSY-Spektrums wurde bewiesen, dass das fehlende Signal der C_s-symmetrischen Spezies mit dem Dublett bei 8.9 ppm zusammenfällt (Abbildung 20). Bei Raumtemperatur ist der Wechsel zwischen dem N,N,N-Modus und dem N,N,O-Modus so schnell, dass nur gemittelte Signale auftreten.

Die Bande der Carbonyl-Schwingung von **5a** liegt im Festkörper bei 2101 cm^{-1}. In Dichlormethan befindet sich im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 2104 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2115 cm^{-1}.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Carbonyl-Komplexes [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**) in $CDCl_3$ zeigt bei Raumtemperatur zwei Sätze von Pyrazolylsignalen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2. Bei tieferen Temperaturen sind zusätzlich die Signale einer C_{3v}-symmetrischen Spezies zu erkennen. Demnach liegt in Lösung wie bei **5a** ein Gleichgewicht zwischen einer C_{3v}- und einer C_s-symmetrischen Spezies vor.

Die Bande der Carbonyl-Schwingung von **5b** ist im Festkörper aufgespalten und liegt bei 2093 / 2088 cm^{-1}. In Dichlormethan ist eine Bande bei 2108 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2095 cm^{-1} zu erkennen.

3.2.3 Diskussion

Die ^{1}H-NMR-Spektren von [TpmsCu(CO)] (**5a**) zeigen, dass in Chloroform ein Gleichgewicht zwischen einem C_{3v}- und einem C_s-symmetrischen Komplex besteht. Dieses Gleichgewicht liegt bei **5a** im Gegensatz zu den Zink-Komplexen **1a** und **1b** auf der Seite der C_{3v}-symmetrischen Spezies. Ihr Anteil beträgt bei -60 °C etwa 75 %. Bei Raumtemperatur ist der

Wechsel zwischen dem N,N,N-Modus und dem N,N,O-Modus so schnell, dass nur gemittelte Signale auftreten. Aus dem Vergleich der Lagen der gemittelten Signale bei Raumtemperatur mit den Lagen der Signale bei -60 °C lässt sich der Anteil der beiden Spezies bei Raumtemperatur näherungsweise berechnen. Es ist zu beachten, dass die Resonanzfrequenzen nicht nur von der Gleichgewichtslage sondern auch von der Temperatur abhängen. Der Temperatureinfluss wird bei dieser Berechnung vernachlässigt. Bei 20 °C beträgt der Anteil der C_{3v}-symmetrischen Spezies etwa 70 %, bei 57 °C sinkt er weiter auf 60 %. Damit verändert sich die Lage des Gleichgewichts im Fall von [TpmsCu(CO)] (**5a**) analog zu [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnCl] (**1a**): Bei Temperaturerhöhung nimmt der Anteil der C_s-symmetrischen Spezies zu und der Anteil der C_{3v}-symmetrischen Spezies ab.

Die Lage des Gleichgewichts lässt sich auch mit Hilfe des IR-Spektrums in Dichlormethan aus dem Intensitätsverhältnis der Carbonyl-Valenzschwingungen bestimmen.

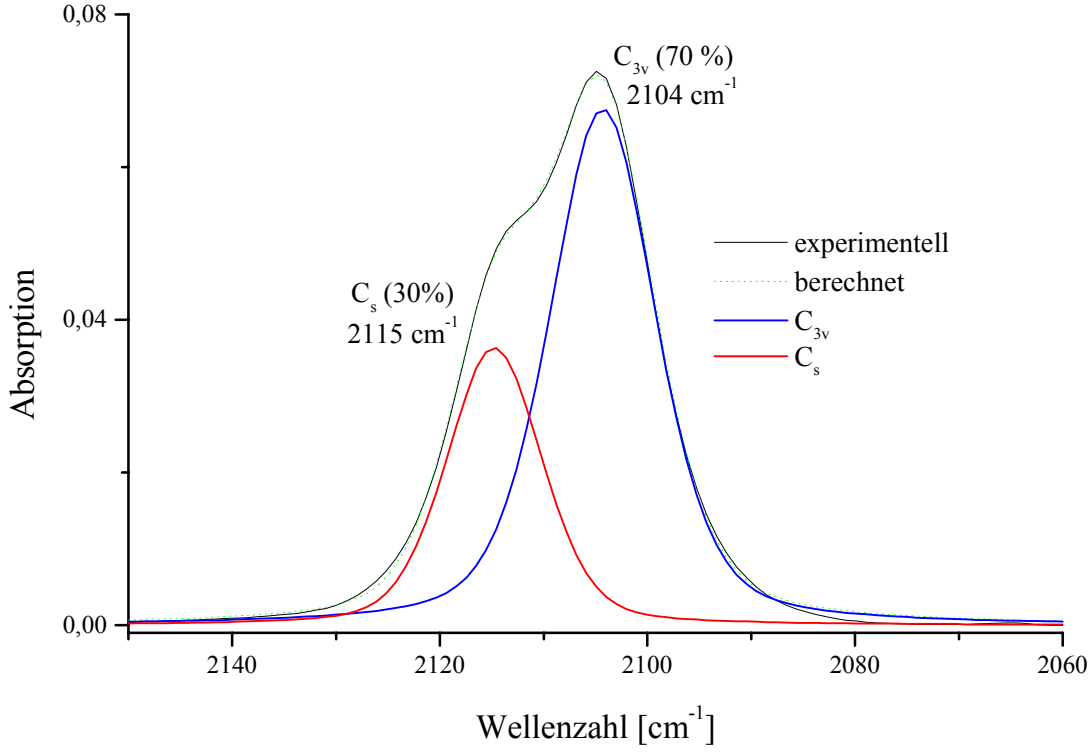


Abbildung 21. Analyse der Carbonyl-Valenzschwingungen von [TpmsCu(CO)] in Dichlormethan.

Da aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum folgt, dass bei Raumtemperatur die C_{3v}-symmetrische Spezies überwiegt, ist dieser Spezies die intensive Bande bei 2104 cm^{-1} zuzuordnen. Die Schulter bei 2115 cm^{-1} wird durch die C_s-symmetrische Spezies verursacht. Mit Hilfe einer Bandenanalyse lassen sich die Anteile bestimmen: 70 % C_{3v} und 30 % C_s-symmetrische Spezies (Abbildung 21).

Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus den NMR-Daten abgeschätzten Verhältnis gut überein.

Auch im Fall von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**) liegt ein Gleichgewicht zwischen einer C_{3v}- und einer C_s-symmetrischen Spezies vor. Da die Koaleszenztemperatur hier aber deutlich höher liegt als bei **5a**, kann die Gleichgewichtslage mit Hilfe der VT-NMR-Spektroskopie gut berechnet werden (Abbildung 22).

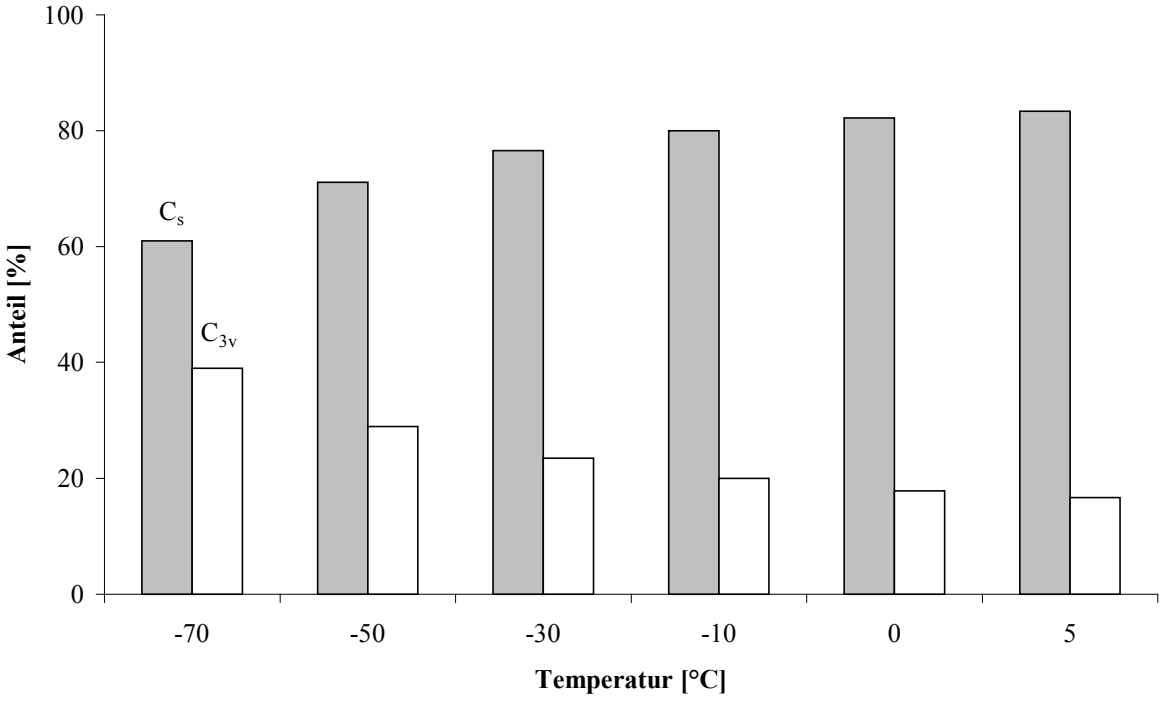


Abbildung 22. Anteil der Isomere (C_s und C_{3v}) von **5b** bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten folgt, dass im Fall von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**), anders als bei **5a,** das Gleichgewicht auf der Seite der C_s-symmetrischen Spezies liegt: Bei -70 °C beträgt der Anteil schon 60 % und steigt bei 5 °C auf 80 % (ab 5 °C tritt Koaleszenz ein, so dass die Anteile nicht mehr bestimmt werden können).

Die Lage des Gleichgewichts bei Raumtemperatur lässt sich wiederum aus dem Intensitätsverhältnis der Banden der Carbonyl-Valenzschwingungen in Dichlormethan berechnen. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum folgt, dass das C_s-symmetrische Isomer deutlich überwiegt. Daher lässt sich die intensive Bande im IR-Spektrum bei 2108 cm^{-1} diesem Isomer zuordnen. Die Schulter bei 2095 cm^{-1} ist dem C_{3v}-symmetrischen Isomer zuzuorden. Mit Hilfe einer Bandenanalyse berechnet sich das Gleichgewicht zu 80 % C_s- und 20 % C_{3v}-symmetrisches Isomer (Abbildung 23).

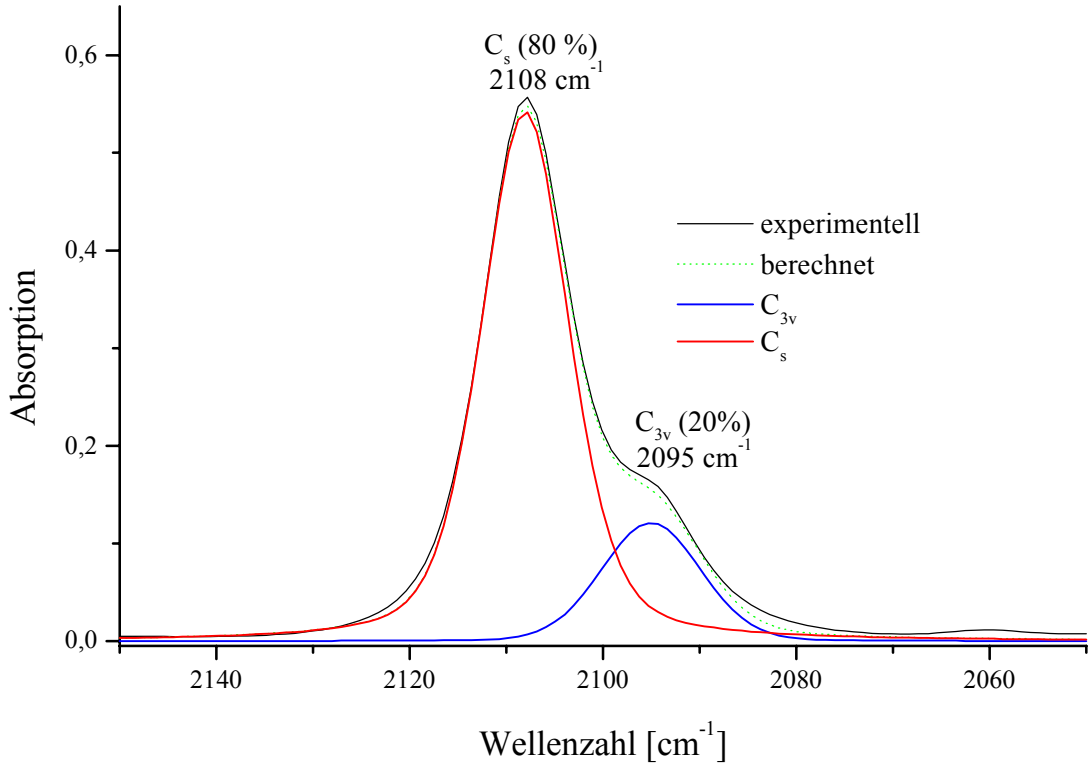


Abbildung 23. Analyse der Carbonyl-Valenzschwingungen von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] in Dichlormethan.

Aus den Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen lässt sich wie im Fall von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnCl] (**1a**) durch eine Auftragung von ln *K* gegen 1/T die Reaktionsenthalpie und Entropie der Umwandlung der C_{3v}- in die C_s-symmetrische Spezies berechnen (Abbildung 24).

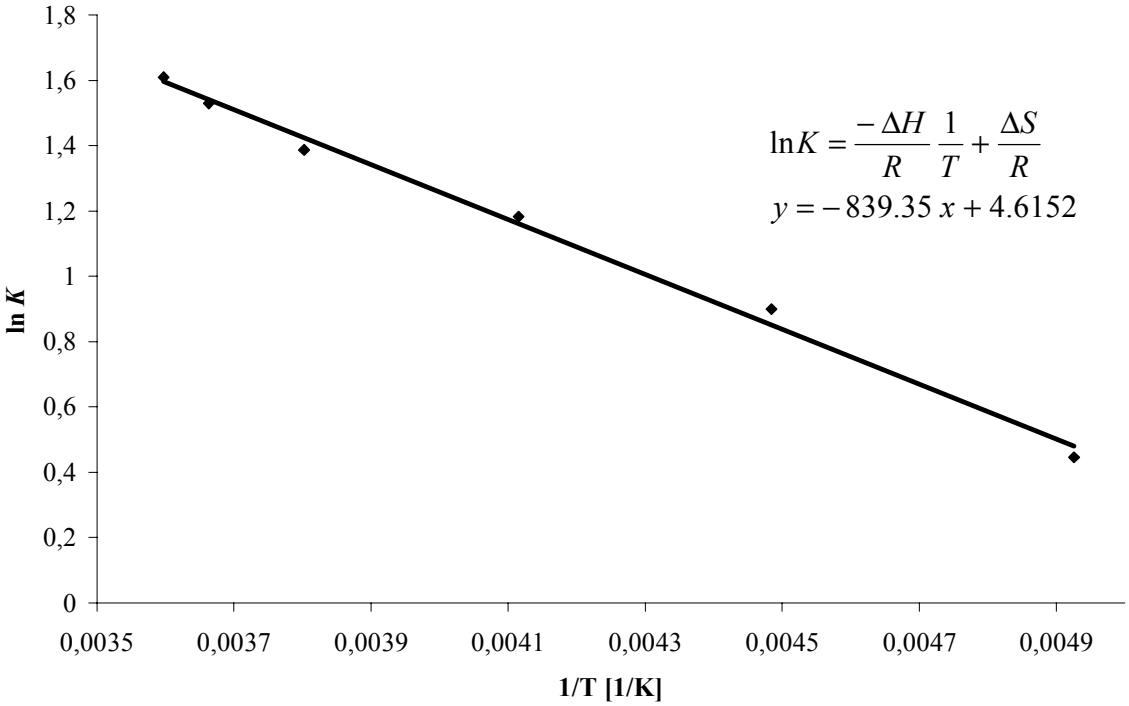


Abbildung 24. Auftragung von ln *K* gegen 1/T für [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**).

Aus der Auftragung berechnet sich eine Reaktionsenthalpie von +8.0 kJ mol^{-1} und eine Entropie von +38 J K^{-1} mol^{-1}. Wie im Fall von **1a** ist die Umwandlung des C_{3v}-symmetrischen Isomers in das C_s-symmetrische Isomer endotherm, das C_s-symmetrische Isomer ist aber entropisch begünstigt (Kapitel 2.2.4).

Es stellt sich nun die Frage, welcher Koordinationsmodus im Festkörper vorliegt. Ein Vergleich der CO-Valenzschwingungsfrequenzen ist bei der Beantwortung dieser Frage hilfreich. Tabelle 8 stellt die Lagen der CO-Banden der Carbonyl-Komplexe **5a** und **5b** im Festkörper und in Lösung nochmals gegenüber.

Tabelle 8. Vergleich der Carbonyl-Valenzschwingungen [cm^{-1}] der Carbonyl-Komplexe **5a** und **5b** im Festkörper und in Lösung.

	Dichlormethan		KBr
	C_s	C_{3v}	wahrscheinlich C_{3v}
[TpmsCu(CO)] (**5a**)	2115	2104	2101
[Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (**5b**)	2108	2095	2093 / 2088

Im Festkörper liegt bei beiden Komplexen die Bande näher an der Bande der C_{3v}-symmetrischen Spezies in Dichlormethan. Die jeweilige Differenz zur Bande der C_s-symmetrischen Spezies ist zu groß, um nur durch das Lösungsmittel verursacht zu werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass im Festkörper bei beiden Carbonyl-Komplexen die C_{3v}-symmetrische Spezies und damit der N,N,N-Koordinationsmodus vorliegt. Eine sichere Bestimmung des Koordinationsmodus ist aber nur mit einer Kristallstrukturanalyse möglich.

Der Wechsel vom Zink-Ion zum weichen Kupfer(I)-Ion führt beim Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden in Lösung (Dichlormethan) nicht zur erwarteten Bevorzugung des N,N,N-Koordinationsmodus. Die Ursache für den Unterschied im Koordinationsverhalten der beiden tripodalen Liganden ist möglicherweise der große sterische Anspruch des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden. Im N,N,O-Modus werden abstoßende Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen und dem Carbonyl-Liganden verringert. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass im Fall von [TpmsCu(CO)]

(**5a**) mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Tpms-Liganden das Gleichgewicht auf der Seite des N,N,N-Koordinationsmodus liegt.

In Carbonyl-Komplexen korrelieren die CO-Schwingungsfrequenzen mit den elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums. Ein Ligand mit stärkerer Elektronendonorfähigkeit erniedrigt die CO-Schwingungsfrequenz, da die CO-Bindung durch die π-Rückbindung über das Metallzentrum geschwächt wird.

Aus den Werten der Carbonyl-Komplexe **5a** und **5b** ist ersichtlich, dass Tpms$^{t\text{-Bu}}$ eine stärkere Donorfähigkeiten besitzt als Tpms, da die CO-Bande von **5b** sowohl in KBr als auch in Dichlormethan bei niedrigerer Energie liegt. Die Ursache ist der positive induktive Effekt der *tert*-Butylgruppen am Pyrazolylring. Eine ähnliche Reihenfolge ergibt sich bei den Kupfer(I)-Carbonylen der unterschiedlich substituierten Tp-Liganden (Tabelle 9).

Tabelle 9. Carbonyl-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von Kupfer(I)-Carbonyl-Komplexen des Typs [(Ligand)Cu(CO)] (im Festkörper).

Ligand	ν(CO)	Ligand	ν(CO)	Ligand	ν(CO)
Tpms	2101	Tp	2083 [58]††	HC(pz^{Me,Me})$_3$	2113 [59]
Tpms$^{t\text{-Bu}}$	2093 / 2088	Tp$^{t\text{-Bu}}$	2069 [60]	HC(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$	2100 [59]
		Tp^{Me,Me}	2060 [61]		
		Tp$^{i\text{-Pr},i\text{-Pr}}$	2056 [62]		

†† In Petrolether.

Aus den Daten in Tabelle 9 ist ersichtlich, dass die Tpms-Liganden elektronenärmere Donoren sind als die Tp-Liganden, da bei den Tp-Komplexen die Banden durchweg bei niedrigerer Energie liegen. Die Banden der kationischen Komplexe mit den neutralen Tris(pyrazolyl)methanen liegen erwartungsgemäß bei höherer Energie, was eine geringere π-Rückbindung zum Carbonyl-Liganden anzeigt.

In quadratisch planaren Rhodium-Komplexen besitzt der Tpms-Ligand im Vergleich zu analogen Tp-Komplexen ebenfalls eine schwächere Donorfähigkeit.[27]

Der Tp-Ligand wird oftmals mit dem Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) verglichen, da er wie der Cp-Ligand ein facial koordinierender 6-Elektronendonor ist.[63] Der Vergleich der Schwingungsfrequenzen der entsprechenden Kupfer(I)-Carbonyle ergibt folgende Reihenfolge der Donorfähigkeit: Tpms (2101 cm^{-1}) < Cp (2093 cm^{-1})[57] < Tp (2083 cm^{-1}). Der Tpms-Ligand ist in seiner Donorfähigkeit dem Cp-Liganden offensichtlich ähnlicher als dem Tp-Liganden.

3.3 Komplexe mit weiteren Coliganden

In den Carbonyl-Komplexen koordinieren die tripodalen Liganden sowohl im N,N,N-Modus als auch im N,N,O-Modus. Es stellte sich die Frage, welcher Koordinationsmodus in Komplexen des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden mit anderen Coliganden bevorzugt wird. Aus diesem Grund wurde der Acetonitril-Komplex und der Triphenylphosphan-Komplex synthetisiert.

3.3.1 Präparative Ergebnisse

Der Triphenylphosphan-Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(PPh_3)] (**5c**) entsteht bei der Umsetzung des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden mit [Cu(PPh_3)$_2$(NO_3)] in Methanol (Gleichung 6).

$$TlTpms^{t\text{-Bu}} + [Cu(PPh_3)_2(NO_3)] \longrightarrow [Tpms^{t\text{-Bu}}Cu(PPh_3)] + PPh_3 + TlNO_3$$

Gleichung 6. Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(PPh_3)] (**5c**).

5c ist sowohl in Lösung als auch als Feststoff an Luft stabil.

Der Acetonitril-Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(NCMe)] (**5d**) wurde durch die Umsetzung von CuBr mit TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in Acetonitril erhalten (Gleichung 7).

$$TlTpms^{t\text{-Bu}} + CuBr + NCMe \longrightarrow [Tpms^{t\text{-Bu}}Cu(NCMe)] + TlBr\downarrow$$

Gleichung 7. Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(NCMe)] (**5d**).

5d ist in Acetonitril in Gegenwart von Sauerstoff stabil. Als Feststoff lässt sich **5d** über Monate an Luft aufbewahren, ohne zu oxidieren.

3.3.2 Spektroskopische Befunde

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **5c** und **5d** in $CDCl_3$ sind bis auf die Signale der Coliganden Triphenylphosphan und Acetonitril sehr ähnlich. In beiden Spektren ist bei Raumtemperatur nur ein Satz an Pyrazolylsignalen vorhanden. Wie bei **5a** ist das Signal des Protons in 5-Position des Pyrazolylrings stark verbreitert. NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen, dass tatsächlich zwei unterschiedliche Sorten an Pyrazolylsignalen vorhanden sind, die in dem bekannten 1:2 Intensitätsverhältnis zueinander stehen. Daraus folgt, dass der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand in den Komplexen **5c** und **5d** in Lösung über zwei Stickstoffdonoren und einem Sauerstoffdonor koordiniert. Eine C_{3v}-symmetrische Spezies wurde auch bei tiefen Temperaturen nicht nachgewiesen.

3.4 Fazit

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Kupfer(I)-Komplexen mit dem Tpms- und dem Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden ergaben, dass bei **5a** und **5b** ein Gleichgewicht zwischen einem C_{3v}-

und einem C_s-symmetrischen Komplex besteht. Im Fall von **5b** liegt dieses Gleichgewicht im Gegensatz zu **5a** auf der Seite der C_s-symmetrischen Spezies. In den Komplexen **5c** und **5d** koordiniert der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand ausschließlich oder ganz überwiegend im C_s-symmetrischen N,N,O-Modus. Die Ursache für das unterschiedliche Koordinationsverhalten ist möglicherweise eine Verringerung von abstoßenden Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den Coliganden.

Aus der IR-spektroskopischen Studie der Komplexe **5a** und **5b** ging hervor, dass die Tpms- und Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden unabhängig vom Koordinationsmodus im Vergleich zu den analogen Tp-Liganden in Kupfer(I)-Carbonyl-Komplexen schwächere Donoren sind. Der Tpms-Ligand ist in seiner Donorfähigkeit dem Cp-Ligand ähnlicher als dem Tp-Ligand.

4. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Nickel

4.1 Einleitung

In die Untersuchung von Struktur und Reaktivität der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit späten Übergangsmetallen wurde neben Zink und Kupfer auch das Element Nickel einbezogen. In Komplexen mit der Koordinationszahl vier bevorzugt Nickel(II) wegen der Elektronenkonfiguration $3d^8$ eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Eine tetraedrische Anordnung wird dann gebildet, wenn die Liganden schwache Donoren sind, oder wenn aus sterischen Gründen eine planare Anordnung der Liganden unmöglich ist.[64] Im Gegensatz zu den farblosen Zink(II)- und Kupfer(I)-Komplexen besitzen tetraedrische Nickel(II)-Komplexe eine charakteristische tiefblaue oder grünblaue Farbe. Sie wird durch eine intensive Absorptionsbande verursacht ($\varepsilon \approx 10^2$ M^{-1} cm^{-1}), die von dem Übergang $^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ herrührt.[65]

4.2 Präparative Ergebnisse

Die ternären Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX] (X = Cl (**6a**), Br (**6b**)) wurden aus TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ und den entsprechenden Nickelhalogeniden in Methanol synthetisiert (Gleichung 8).

$$\text{TlTpms}^{t\text{-Bu}} + \text{NiX}_2 \longrightarrow [\text{Tpms}^{t\text{-Bu}}\text{NiX}] + \text{TlX}\downarrow$$

Gleichung 8. Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX], X = Cl (**6a**), Br (**6b**).

6a wurde als roter und **6b** als rotvioletter Feststoff durch Kristallisation aus thf/Pentan isoliert. Beide Verbindungen lösen sich sehr gut und ohne Farbänderung in thf und in Dichlormethan. Lösungen in polaren Lösungsmitteln wie Methanol sind grün gefärbt; dieses deutet auf eine Änderung der Koordinationszahl von vier nach sechs und damit auf eine Dissoziation der Komplexe hin. In wasserhaltigen Lösungsmitteln zersetzen sich **6a** und **6b** nach einiger Zeit unter Bildung eines schmutzig braunen Rückstands.

4.3 Spektroskopische Befunde

^{1}H-NMR-Untersuchungen zeigen, dass beide Verbindungen paramagnetisch sind. Dies ist ein Hinweis auf eine tetraedrische Koordinationsgeometrie.

Elektronische Spektren tetraedrischer Nickel(II)-Komplexe sind durch drei Übergänge charakterisiert: ν_1, $^3T_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$ (4000 – 7000 cm^{-1}), ν_2, $^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$ (7000 – 11000 cm^{-1}) und ν_3, $^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ (15000 – 20000 cm^{-1}). Die Farbe der Komplexe wird durch den Übergang ν_3 verursacht. Im UV/Vis-Spektrum von **6a** in Dichlormethan liegt diese Bande bei 21050 cm^{-1} (475 nm, $\varepsilon = 370$ M^{-1} cm^{-1}). Der intensitätsschwache Übergang ν_2 liegt bei 12420 cm^{-1} (805 nm). Bei **6b** in Dichlormethan sind die Übergänge durch den Wechsel von Cl zu Br etwas bathochrom verschoben, wie aus der spektrochemischen Reihe zu erwarten ist: $\nu_3 = 20620$ cm^{-1} (485 nm, $\varepsilon = 450$ M^{-1} cm^{-1}), $\nu_2 = 12190$ cm^{-1} (820 nm). Der Habitus beider Spektren ist identisch. Von **6a** wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum im Festkörper aufgenommen. Dieses Festkörper-Spektrum ist mit dem Lösungs-Spektrum in Dichlormethan identisch. Daraus folgt, dass **6a** in Dichlormethan und im Festkörper in der gleichen Struktur vorliegt. Der zu **6a** analoge Komplex [Tp$^{t\text{-Bu}}$NiCl] besitzt ein UV/Vis-Spektrum mit einem zu **6a** und **6b** identischen Habitus. Allerdings liegt der Übergang ν_3 mit 19800 cm^{-1} bei deutlich geringerer Energie.[34] Die Ursache für die zu **6a** verschobene Bandenlage sind Unterschiede in der Geometrie der Komplexe. Dieses wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

4.4 Kristallstruktur von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (6a)

6a kristallisiert aus thf/Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 9.775(2)$, $b = 17.935(4)$, $c = 15.186(3)$ Å, $\beta = 95.67(3)°$). Abbildung 25 zeigt einen Ortep Plot des Komplexes. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

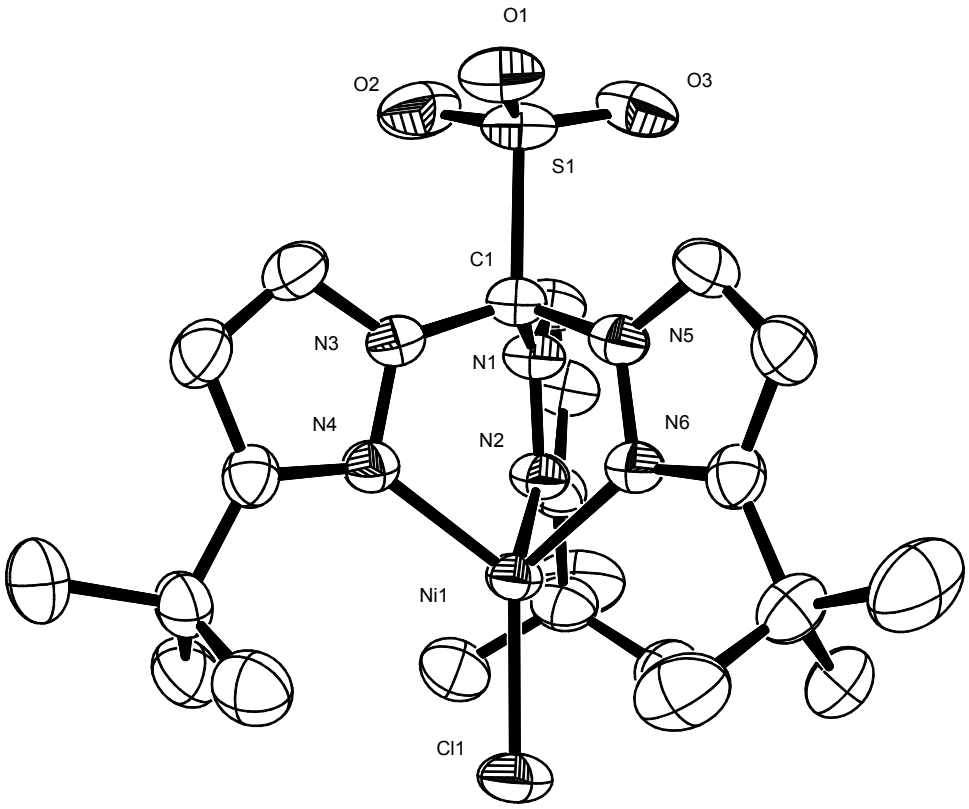


Abbildung 25. Ortep Plot von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (**6a**).

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (**6a)**.

Ni(1)-N(2)	2.0088(13)	N(2)-Ni(1)-N(6)	90.06(5)
Ni(1)-N(6)	2.0105(14)	N(2)-Ni(1)-N(4)	90.12(5)
Ni(1)-N(4)	2.0105(13)	N(6)-Ni(1)-N(4)	89.66(5)
Ni(1)-Cl(1)	2.1746(6)	N(2)-Ni(1)-Cl(1)	124.24(4)
S(1)-O(1)	1.4380(15)	N(6)-Ni(1)-Cl(1)	125.30(4)
S(1)-O(2)	1.4433(16)	N(4)-Ni(1)-Cl(1)	126.35(4)
S(1)-O(3)	1.4452(15)	O(1)-S(1)-O(2)	115.04(10)
S(1)-C(1)	1.9283(15)	O(1)-S(1)-O(3)	115.98(9)
		O(2)-S(1)-O(3)	115.92(9)

O(1)-S(1)-C(1)	102.44(8)
O(2)-S(1)-C(1)	102.26(8)
O(3)-S(1)-C(1)	101.96(8)

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Festkörperstrukturen der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe koordiniert der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand in **6a** im N,N,N-Modus und bildet einen C_{3v}-symmetrischen Komplex. Das Nickel-Zentrum befindet sich in einer verzerrten tetraedrischen Geometrie, wie anhand der im Vergleich zum Tetraederwinkel größeren N–Ni–Cl Winkel (124.24(4) – 126.35(4)°) und kleineren N–Ni–N Winkel (89.66(5) – 90.12(6)°) zu erkennen ist.

6a und **6b** sind strukturell mit den Halogeno-Komplexen des Liganden Tp$^{t\text{-Bu}}$ verwandt. Von den Komplexen [Tp$^{t\text{-Bu}}$MCl] mit M = Zn, Cu, Co und Fe sind Röntgenstrukturanalysen bekannt. Sie besitzen ähnlich wie **6a** eine verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie. Allerdings ist der Bisswinkel N–Ni–N des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden etwas kleiner als der Bisswinkel des Tp$^{t\text{-Bu}}$-Liganden (Tabelle 11).

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungswinkel [°] verschiedener Komplexes des Typs [Tp$^{t\text{-Bu}}$MCl].

M	N–M–N	N–M–Cl
Zn [66]	94.6(1), 94.1(2)	121.3(1), 122.5(1)
Cu [34]	92.0(1), 95.7(1)	113.2(1), 127.3(1)
Co [67]	95.3(1), 94.8(2)	120.3(2), 122.2(1)
Fe [67]	92.9(2), 92.4(2)	121.4(2), 124.2(1)

Der Bisswinkel des tripodalen Liganden hat einen starken Einfluss auf die Lage des Übergangs ν_3 im UV/Vis-Spektrum: Ein kleinerer Winkel N–Ni–N (bzw. ein größerer Winkel N–Ni–Cl) verschiebt die Bande zu höherer Energie.[68] Dies ist die Ursache dafür, dass **6a** eine

rote Farbe besitzt und nicht wie die meisten anderen tetraedrischen Nickel-Komplexe eine blaue Farbe.

4.5 Fazit

6a und **6b** sind die ersten Verbindungen, in denen Tpms$^{t\text{-Bu}}$ im festen Zustand als tripodaler Stickstoffchelatligand fungiert. Bislang wurde der N,N,N-Koordinationsmodus im Festkörper nur für den unsubstituierten Tpms-Liganden in [TpmsRh(nbd)] nachgewiesen.[69]

5. Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe mit Cobalt

5.1 Einleitung

Cobalt(II) substituierte Zink-Enzyme zeigen häufig eine vergleichbare katalytische Aktivität wie die natürlichen Enzyme. Diese allgemeine Eigenschaft von künstlichen Cobalt(II)-Enzymen beruht auf einer ähnlichen Koordinationschemie und ähnlichen Ionenradien von Cobalt und Zink. Im Gegensatz zu „farblosen“ Zink-Enzymen erlauben Cobalt(II)-Derivate die Messung elektronischer Spektren. High-spin Cobalt(II)-Komplexe sind paramagnetisch, daher ist ESR-Spektroskopie möglich. Zusätzlich geben ^{1}H-NMR-Messungen Aufschluss über koordinierte Wassermoleküle im Enzym, da die magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen des Cobalts mit den Kernspins koordinierter Wassermoleküle wechselwirken.

Aus diesen Gründen wird Cobalt in der Bioanorganischen Chemie häufig als spektroskopische Sonde eingesetzt, um die Umgebung des Metalls im Enzym und seine Reaktivität zu untersuchen.[70]

Die Übertragung von Informationen aus künstlichen auf natürliche Enzyme sollte aber mit Vorsicht durchgeführt werden, da durchaus strukturelle Unterschiede bestehen können. Dieses wurde kürzlich durch den Vergleich von Zink- und Cobalt-Modellverbindungen gezeigt: In den Komplexen von Zink und Cobalt mit dem Liganden Tp^{Ph} besitzt Cobalt im Vergleich zu Zink eine größere Tendenz zur Bildung fünffachkoordinierter Komplexe.[46] Es ist daher interessant, die Reaktivität des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden gegenüber Cobalt zu untersuchen und mit den Zink-Komplexen zu vergleichen.

5.2 Präparative Ergebnisse

Werden Cobalt(II)-halogenide mit $TlTpms^{t\text{-}Bu}$ in Methanol oder thf umgesetzt, entstehen blauviolette Verbindungen des Typs $[Tpms^{t\text{-}Bu}CoX(Hpz^{t\text{-}Bu})]$ (X = Cl (**7a**), Br (**7b**)) (Gleichung 9).

$$TlTpms^{t\text{-}Bu} + CoX_2 \xrightarrow{+\ Hpz^{t\text{-}Bu}} [Tpms^{t\text{-}Bu}CoX(Hpz^{t\text{-}Bu})] + TlX\downarrow$$

Gleichung 9. Synthese von $[Tpms^{t\text{-}Bu}CoX(Hpz^{t\text{-}Bu})]$, X = Cl (**7a**), Br (**7b**).

Offensichtlich wurde ein Teil der $Tpms^{t\text{-}Bu}$-Liganden unter Bildung von Pyrazol hydrolysiert, welches dann als neutraler Ligand an Cobalt koordiniert. Ternäre Halogeno-Komplexe wie bei Zink oder Nickel konnten nicht isoliert werden. Die Verbindungen **7a** und **7b** lösen sich gut und ohne Farbänderung in organischen Lösungsmitteln wie thf oder Dichlormethan. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol verschwindet die blaue Farbe der Komplexe, die Lösungen färben sich blassrosa. Dies deutet wie bei **6a** und **6b** auf eine Dissoziation der Komplexe hin.

5.3 Spektroskopische Befunde

Das UV/Vis-Spektrum von **7a** in thf besitzt eine intensive Bande im Bereich von 16555 – 19530 cm^{-1} (604 – 512 nm, ε_{max} = 269 $M^{-1}cm^{-1}$). Das Spektrum im Festkörper ist identisch mit dem Spektrum in thf, woraus folgt, dass die Struktur in Lösung mit der Festkörperstruktur übereinstimmt. Das UV/Vis-Spektrum des Bromo-Komplexes **7b** in thf besitzt den gleichen Habitus wie das Spektrum von **7a**. Die Bande ist etwas bathochrom verschoben, wie aus der

spektrochemischen Reihe zu erwarten ist (16475 – 18870 cm^{-1}, 607 – 530 nm, ε_{max} = 245 $M^{-1}cm^{-1}$). **7a** und **7b** besitzen demnach gleiche Strukturen.

Aussagen über die Koordinationsgeometrie von **7a** und **7b** lassen sich durch den Vergleich mit den UV/Vis-Spektren verwandter $Tp^{t\text{-}Bu}$-Komplexe treffen. Der strukturell charakterisierte fünffach koordinierte Komplex [$Tp^{t\text{-}Bu}Co(\eta^2\text{-}NO_2)$] besitzt ein zu den $Tpms^{t\text{-}Bu}$-Komplexen sehr ähnliches Spektrum (16670 – 19340 cm^{-1}, 600 – 517 nm, ε_{max} = 212 M^{-1} cm^{-1}).[34] Daraus folgt, dass anstelle der erwarteten tetraedrischen Halogeno-Komplexe fünffach koordinierte Komplexe entstanden sind.

5.4 Kristallstruktur von [$Tpms^{t\text{-}Bu}CoCl(Hpz^{t\text{-}Bu})$] (7a)

7a kristallisiert aus thf/Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (a = 12.010(2), b = 19.330(4), c = 16.920(3) Å, β = 90.50(3)°). Die Elementarzelle enthält ein Molekül thf. Ein Ortep Plot der Struktur von **7a** wird in Abbildung 26 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

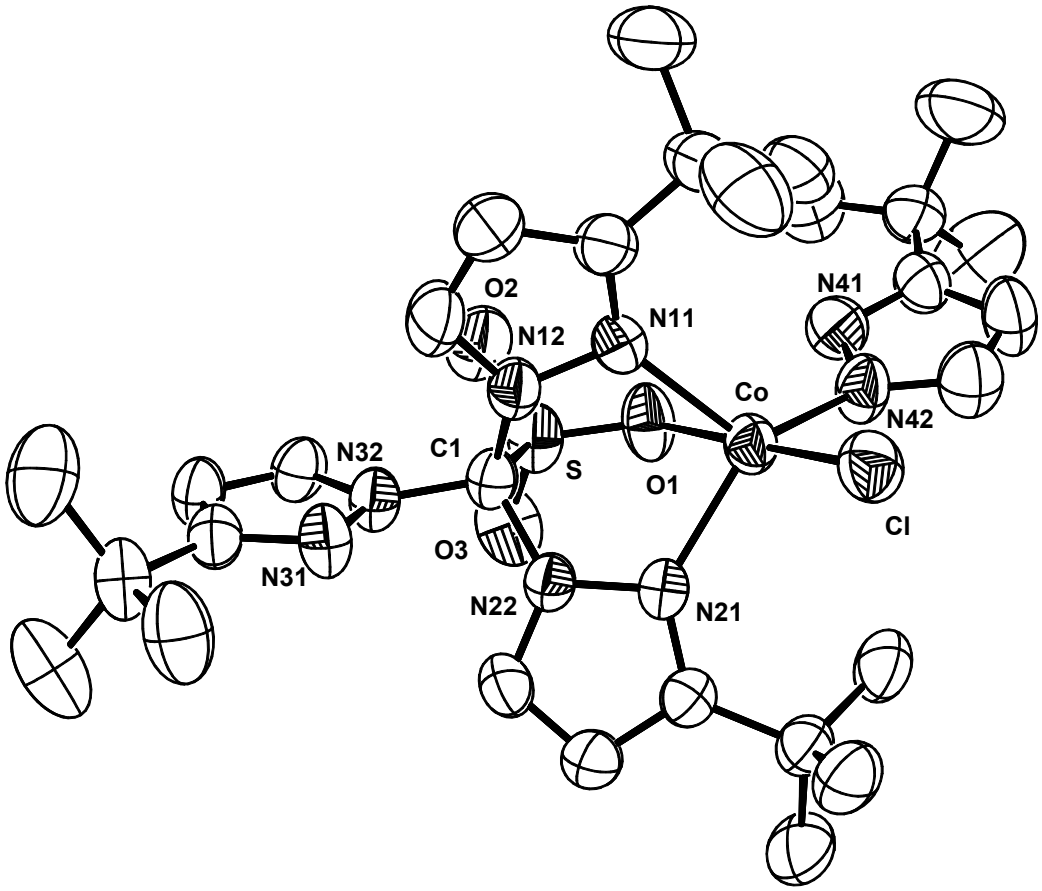


Abbildung 26. Ortep Plot von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (**7a**).

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (**7a**).

Co-N(42)	2.035(3)	N(42)-Co-Cl	97.49(10)
Co-N(21)	2.051(3)	N(21)-Co-Cl	103.89(8)
Co-N(11)	2.094(3)	N(11)-Co-Cl	103.88(8)
Co-Cl	2.2738(12)	N(42)-Co-O(1)	78.51(11)
Co-O(1)	2.355(2)	N(21)-Co-O(1)	77.94(10)
S-O(3)	1.421(3)	N(11)-Co-O(1)	79.52(10)
S-O(2)	1.430(3)	Cl-Co-O(1)	175.81(7)
S-O(1)	1.453(2)	O(3)-S-O(2)	116.62(19)
S-C(1)	1.879(3)	O(3)-S-O(1)	113.99(18)

		O(2)-S-O(1)	113.61(18)
N(42)-Co-N(21)	128.33(12)	O(3)-S-C(1)	103.67(16)
N(42)-Co-N(11)	123.07(11)	O(2)-S-C(1)	104.43(16)
N(21)-Co-N(11)	96.63(10)	O(1)-S-C(1)	102.28(14)

Abbildung 26 zeigt, dass das Cobalt-Atom in **7a** eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie besitzt.

Der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand koordiniert im N,N,O-Modus. Die Koordinationssphäre des Cobalt-Zentrums wird durch einen Chloro-Liganden und ein Pyrazolmolekül vervollständigt, welches durch Hydrolyse des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden entstand. Das koordinierte Sauerstoff-Atom und der Chloro-Ligand besetzen die axialen Positionen. Die zwei Pyrazolylringe und das freie Pyrazol befinden sich in der äquatorialen Ebene. Die Co–O-Bindung ist in **7a** mit 2.355(2) Å signifikant länger als in den Co(II)-Sulfonat-Komplexen, die in der Cambridge Structural Database dokumentiert sind (KZ 5: 2.06 Å, KZ 6: 1.94-2.22 Å).[71]

5.5 Diskussion

Die Bildung der fünffach koordinierten Cobalt-Komplexe **7a** und **7b** ist ein unerwartetes Ergebnis. Der fünfte Ligand *tert*-Butylpyrazol entstand erst während der Synthese. Offenbar reichen im Fall von $CoCl_2$ und $CoBr_2$ Spuren von Wasser aus, um zumindest einen Teil der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden zu hydrolysieren. Dieses wurde bislang nicht beobachtet. Wenn Hydrolyse eintrat, dann zersetzte sich der Ligand vollständig unter der Bildung von Pyrazol-Komplexen (**4a** und **4b**). Die Verbindungen **7a** und **7b** stellen gewissermaßen Zwischenstufen der metallinduzierten Hydrolyse des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden dar.

Die Strukturanalyse von **7a** zeigt, dass der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand im N,N,O-Modus einen deutlich geringeren sterischen Anspruch besitzt als im N,N,N-Modus. Dadurch werden Koordinations-

zahlen größer als vier nicht mehr verhindert. Aus diesem Grund können sogar größere Moleküle wie *tert*-Butylpyrazol als fünfter Ligand koordiniert werden.

Der Vergleich der Cobalt-Komplexe mit den Zink-Komplexen zeigt, dass trotz ähnlicher Eigenschaften der Metallzentren unterschiedliche Koordinationssphären gebildet werden. Wie mit dem Liganden Tp^{Ph} besitzt Cobalt auch hier eine höhere Tendenz zur Bildung fünffach koordinierter Komplexe. Dieses ist ein Beleg dafür, dass Erkenntnisse über die Struktur von Cobalt-substituierten Enzymen nicht unkritisch auf ihre natürlichen Zink-Analoga übertragen werden dürfen.

6. Derivatisierung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan

6.1 Einleitung

Die Untersuchung des Koordinationsverhaltens des neuen Liganden Tpms$^{t\text{-Bu}}$ ergab, dass er nicht nur als tripodaler Stickstoffdonor fungiert, sondern dass auch die Sulfonatgruppe ein Donorzentrum darstellt. Dieses wird dadurch begünstigt, dass sie bei der Koordination an ein Metallzentrum Teil eines sechsgliedrigen Chelatrings ist. Diese weisen eine besondere Stabilität auf. Es ist daher naheliegend, die hydrophile Gruppe durch „Abstandhalter" von den Stickstoffzentren zu entfernen, so dass sich keine sechsgliedrigen Chelatringe bilden. In der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit wurde gezeigt, dass lithiiertes Tris(pyrazolyl)methan mit 1,4-Butansulton zu 5,5',5''-Tris(pyrazolyl)pentansulfonat reagiert.[14] Es wurde versucht, diese Reaktion auf Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan zu übertragen.

Zusätzlich wurde ein alternativer Weg eingeschlagen, einen hydrophilen Liganden mit „Abstandhalter" darzustellen: In Organismen werden Endprodukte des Stoffwechsels u. a. dadurch abgebaut, dass sie zuerst hydroxyliert und anschließend sulfatiert werden. Dadurch werden sie wasserlöslich und können ausgeschieden werden.[72] Im folgenden Abschnitt werden Versuche beschrieben, dieses Prinzip zur Synthese eines neuen Liganden einzusetzen.

6.2 Präparative Ergebnisse

Lithiiertes Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan wurde mit 1,4-Butansulton und 1,3-Propansulton umgesetzt. Diese Umsetzungen führten jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Aus den Reaktionsmischungen wurden jeweils nur die Edukte isoliert. Offenbar ist die Reaktivität von lithiiertem Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan zu gering, um Sultone zu spalten.

Ein weitaus reaktiveres Reagenz als 1,4-Butansulton ist Ethylenoxid. Die Umsetzung mit lithiiertem Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan führt zur Bildung von 3,3‘,3‘‘-Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)propanol (**8a**) (Abbildung 27).

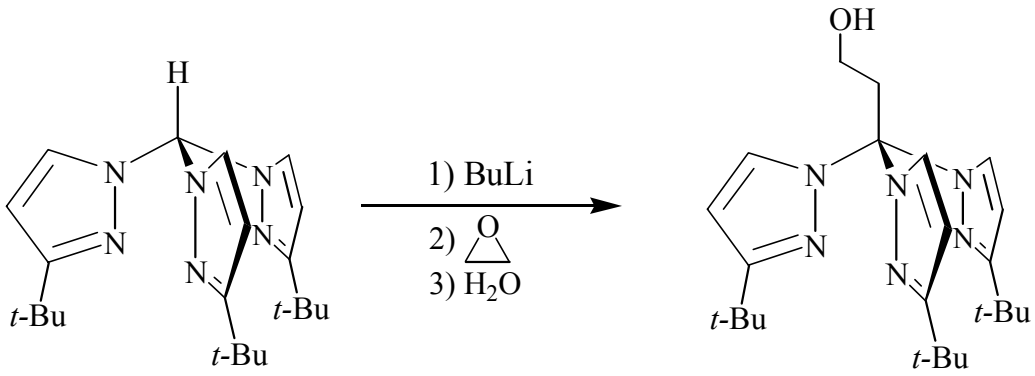


Abbildung 27. Synthese von 3,3‘,3‘‘-Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)propanol (**8a**).

Die Einführung der OH-Funktion ermöglicht die Umsetzung mit dem Schwefeltrioxid-Pyridin-Addukt zum Pyridiniumsalz des Schwefelsäurehalbesters $(pz^{t\text{-}Bu})_3C(CH_2)_2OSO_3^-$ (**8b**). **8b** wurde massenspektrometrisch nachgewiesen und in situ mit $Zn(ClO_4)_2$ umgesetzt. Überraschenderweise bildete sich nicht der erwartete Zink-Komplex, sondern ein internes Alkylierungsprodukt (**8c**) (Abbildung 28).

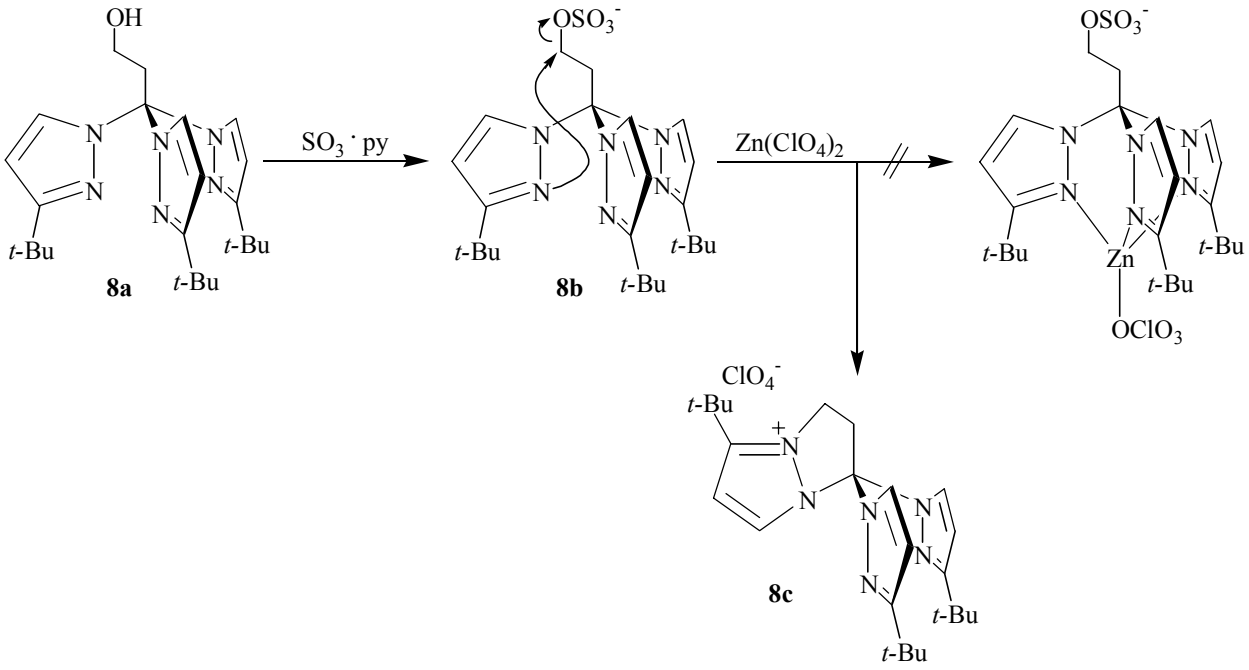


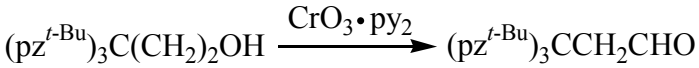
Abbildung 28. Bildung des Alkylierungsprodukts **8c**.

8c kristallisiert analysenrein aus Toluol. Die Kristalle sind jedoch derart verzwillingt, dass es nicht möglich ist, eine Kristallstrukturanalyse von guter Qualität durchzuführen. Die bizyklische Struktur von **8c** wurde jedoch zweifelsfrei bestätigt.[73]

Im Allgemeinen gelten Schwefelsäurehalbester im Vergleich zu Schwefelsäureestern als schlechte Alkylierungsmittel.[74] Im Fall des Schwefelsäurehalbesters **8b** wird die Bildung des Alkylierungsprodukts **8c** offenbar durch die Nähe des Stickstoff-Atoms begünstigt.

Die Hydroxylierung und anschließende Sulfatierung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan führte zu einem Ligandensystem, welches keine biomimetischen Zink-Komplexe bildet. Bei der Reaktion von **8a** mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ entstanden die schon bekannten Pyrazol-Komplexe **4a** und **4b** als Hydrolyseprodukte.

Die OH-Gruppe in **8a** erlaubt aber auch andere Derivatisierungen: Durch Oxidation mit $CrO_3 \cdot py_2$ bildet sich in einer glatten Reaktion der Aldehyd (**8d**).



Gleichung 10. Synthese des Aldehyds **8d**.

Ausgehend von **8d** ergeben sich weitere Perspektiven, z. B. durch Schiff-Basen Reaktion, „maßgeschneiderte“ Ligandsysteme herzustellen.

C Schlussbetrachtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Umsetzung von lithiiertem Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan mit $SO_3 \cdot NMe_3$ der neuartige monoanionische Ligand Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (**Tpms$^{t\text{-Bu}}$**) dargestellt. Konzipiert wurde dieser Ligand für die Synthese biomimetischer Zink-Komplexe mit einer N_3ZnX-Koordinationsgeometrie. Die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen verhindern wirkungsvoll die Bildung von Bisligand-Komplexen. Die Sulfonatgruppe erhöht zum einen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie z. B. in Wasser/Methanol-Gemischen. Dieses ist insbesondere für Enzymmodelle von großer Bedeutung. Zum anderen sorgt sie im Vergleich zu Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan für eine größere Stabilität gegenüber der Hydrolyse des Liganden.

Das Thalliumsalz des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden erwies sich als vielseitige Ausgangsverbindung für Komplexierungsreaktionen.

Die Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnX] (X = Cl (**1a**), Br (**1b**)) liegen in unpolaren Lösungsmitteln überraschenderweise in Form zweier Isomere vor, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht. Das eine Isomer ist die erwartete N_3ZnX-Spezies mit C_{3v}-Symmetrie (N,N,N-Koordinationsmodus). Das andere Isomer ist ein C_s-symmetrischer Komplex, in dem auch die Sulfonatgruppe des Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden an der Koordination teilnimmt (N,N,O-Koordinationsmodus). Die Sulfonatgruppe, die zur Erhöhung der Hydrophilie eingeführt wurde, stellt somit ein konkurrierendes Donorzentrum dar. Dieses war a priori nicht zu erwarten, da sie, insbesondere in Konkurrenz zu Stickstoffdonoren, als schwach koordinierend gilt. Das gleichzeitige Vorliegen des N,N,N-Modus und des N,N,O-Modus in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zeigt, dass zwischen beiden Isomeren kein großer Stabilitätsunterschied besteht. **1b** wurde kristallographisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass im Festkörper der N,N,O-Modus vorliegt.

Ein anderes Bild ergab sich bei der Synthese der Komplexe [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX] (X = Cl (**6a**), Br (**6b**)). Die Kristallstrukturanalyse von **6a** zeigt, dass in diesem Fall der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand im N,N,N-Modus koordiniert. Durch Vergleich von Lösungs- und Festkörper-UV/Vis-Spektren wurde der N,N,N-Koordinationsmodus auch in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder thf nachgewiesen.

Durch Umsetzung von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnEt] (**2b**) mit Essigsäure in Gegenwart von Wasser wurde [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**) gebildet. Die Kristallstrukturanalyse von **3b** zeigte, dass Tpms$^{t\text{-Bu}}$ ein Zink-Atom im N,N,O-Modus koordiniert, das andere Zink-Atom aber in einem bislang unbekannten N,O-Modus. Dieser zweikernige Zink-Komplex stellt ein gutes strukturelles Modell für dinukleare Zink-Enzyme wie Phospholipase C oder Phosphotriesterase dar. **3b** besitzt einen verbrückenden Hydroxo- und Carboxylato-Liganden. Die N,N,O-Koordination simuliert zusätzlich die Proteinumgebung der Metallzentren.

Der Komplex **3b** beweist, dass mit dem Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden strukturelle Modellverbindungen für dinukleare Zink-Enzyme zu erhalten sind. Der Versuch, einen mononuklearen Hydroxo-Komplex als Modellverbindung für das Zink-Enzym Carboanhydrase zu synthetisieren, schlug allerdings fehl. Es wurde nur das Hydrolyseprodukt [Zn(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)$_4$](ClO$_4$)$_2$ (**4a**) isoliert. Die Bildung von **4a** zeigt, dass Tpms$^{t\text{-Bu}}$ nicht generell stabil gegen Hydrolyse ist. In welchem Umfang die Hydrolyse des Liganden vonstatten geht, ist von Reaktionspartner zu Reaktionspartner verschieden. So wurde mit CoCl$_2$ der Komplex [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (**7a**) gebildet. Im Fall von CoCl$_2$ reichen Spuren von Wasser aus, um zumindest einen Teil der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Liganden zu hydrolysieren. **7a** wurde durch seine Kristallstruktur charakterisiert. Der Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Ligand koordiniert im N,N,O-Modus. Der Chloro-Ligand und ein Pyrazolmolekül vervollständigen die trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre. **7a** stellt gewissermaßen eine Zwischenstufe der metallinduzierten Hydrolyse dar.

Ein weiterer wichtiger Befund ist, dass die Tpms$^{t\text{-Bu}}$-Komplexe in polaren Lösungsmitteln dissoziieren. Dieses wurde für die Halogeno-Komplexe von Zink, Nickel und Cobalt spektroskopisch bewiesen.

Es stellte sich heraus, dass der neuartige Ligand Tpms$^{t\text{-Bu}}$ ein flexibles Donorsystem ist. Dieses fungiert je nach den Erfordernissen der Metallzentren als N,N,N-, N,N,O-, und N,O-Chelat. In quadratisch-planaren Tpms-Rhodium(I)-Komplexen wird eine bipodale N,N-Koordination als zusätzlicher Modus gebildet.[27]

Bislang sind erst wenige Komplexe mit der Ligandenklasse der Tris(pyrazolyl)methansulfonate bekannt. Die Variation der Metallzentren und auch die Variation des sterischen Anspruchs der potenziell tetrapodalen Liganden lässt einen großen Spielraum für weitere Untersuchungen zu. Neue Ligandensysteme ausgehend von lithiiertem Tris(pyrazolyl)methan zu entwickeln ist ein zusätzlicher interessanter Aspekt. Da dieses erst in Ansätzen untersucht wurde, ist hier ein großes Potenzial für weitere Studien vorhanden.

D Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer N_2-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und entgast.[75] Für die Filtration wurden die Membranfilter RC 60 der Firma Schleicher & Schuell verwendet. Zentrifugiert wurde mit einer Hettich Rotina 46 Schlenk-Rohr Zentrifuge.

^{1}H-NMR-Spektren, ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren, ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren sowie EXSY- und COSY-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 Spektrometer bei 293 K und einem Bruker DRX 500 Spektrometer bei 298 K aufgenommen. Zur Referenzierung dienen die Signale der nicht zu 100% deuterierten Lösungsmittel.[76] Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, br = breites Signal. Die Genauigkeit der aus VT-NMR-Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten (Kapitel 2.2.4 und 3.2.3) und die daraus resultierenden thermodynamischen Daten wird mit 5-10 % abgeschätzt.

Die IR-Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer FT-IR Bruker IFS 66 durchgeführt. Bei Messungen in Dichlormethan wurde eine 0.1 mm Küvette verwendet. FIR-Spektren wurden in einer Polyethylenmatrix aufgenommen. Für die Intensitätsangaben der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

Für die Massenspektren wurden die Geräte Varian MAT 311 A und Finnigan MAT 8200 verwendet. Die EI-Massenspektren wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen, FAB^+-Massenspektren wurden in einer Matrix von *m*-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Nitrophenyloctylether (NPOE) aufgenommen. FAB^--Massenspektren wurden in einer Matrix von NBA aufgenommen (Beschleunigungsspannung: 8 kV, Argon)

UV/Vis-Spektren wurden mit den Geräten Lambda 5 der Firma Perkin-Elmer und Specord S 100 der Firma Analytik Jena aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin-Elmer Analysator 2400 im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bestimmt. Die gerätebedingte Messungenauigkeit beträgt ± 0.3 %.

Folgende Verbindungen wurden nach einer Literaturvorschrift synthetisiert:

Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan [18]

$[Cu(NCMe)_4]PF_6$ [77]

$[Cu(PPh_3)_2(NO_3)]$ [78]

2. Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methansulfonat (Tpms$^{t\text{-Bu}}$)

2.1 Reinigung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan

Die Aufarbeitung von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan wurde optimiert, wodurch die Ausbeute von 58 % auf bis zu 78 % gesteigert wurde. Anstelle der von Reger angewendeten Chromatographie [18] wurde eine Feststoffdestillation durchgeführt (Druck: 0.05 mbar, Luftkühler, Heißluftfön). Bis zu einer Temperatur von 140 °C destillierte überschüssiges Pyrazol als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit ab. Im Temperaturbereich von 140 – 170 °C destillierte Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan als viskoses gelbes Öl über. Die Destillation wurde beendet, als sich das Destillat dunkel verfärbte. Während der Prozedur wurde der Luftkühler mit einem Heißluftfön erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Produkt langsam aus.

2.2 Synthese von LiTpms$^{t\text{-Bu}}$

Zu einer Lösung von 21 g (54 mmol) Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan in 60 ml Diethylether wurden bei -65 °C 42 mL 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Lösung wurde sofort rot und später braun. Nach 40 Minuten wurde bei einer Temperatur von -35 °C 8.4 g (60 mmol) Schwefeltrioxid-Trimethylamin-Addukt zugegeben. Unter ständigem Rühren ließ man die braune Suspension über Nacht aufwärmen. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Zur Entfernung von überschüssigem Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan wurde der Feststoff in Pentan aufgenommen und nach einer Stunde Rühren filtriert. Nach gründlichem Waschen mit Pentan erhielt man 15 g schwach beiges Rohprodukt. Die Kristallisation aus 400 mL siedenden Toluol lieferte 8.9 g (36 %) analysenreine farblose Kristalle von LiTpms$^{t\text{-Bu}}$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.31 (s, 27 H, CH_3), 6.26 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.6 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.44 (s, br, 3 H,Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.0 (s, C(CH_3)$_3$), 33.1 (s, (CH_3)$_3$*C*), 95.6 (s, *C*-SO_3), 104.4 (s, Pyrazolyl-*C*4), 135.1 (s, Pyrazolyl-*C*5), 165.9 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3173, 3133 cm^{-1} (w,ν(C–H)), 2960 (vs, ν(C–H), CH_3), 1535 (m, ν(C=C)), 1481, 1463 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1398, 1367 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1038 (vs, ν_s(SO)), 651 (s, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 475 [M + Li]$^+$, 381 [M – SO_3Li]$^+$.

Schmp.: Zersetzung ab 260 °C.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}LiN_6O_3S$ (468.55 g/mol)

berechnet:	C 56.4	H 7.1	N 17.9
gefunden:	C 56.0	H 7.3	N 17.5

2.3 Synthese von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$

TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ erhielt man durch Umsetzen von 5.1 g (11 mmol) LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit 6.0 g (22 mmol) $TlNO_3$ in 100 mL eines Methanol/Wasser-Gemisches (1/1). Das Produkt fällt analysenrein als weißes Pulver aus. (5.1 g, 68 %). Verdunstungskristallisation aus Methanol lieferte Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.31 (s, 27 H, CH_3), 6.27 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.43 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.4 (s, C(CH_3)$_3$), 33.2 (s, (CH_3)$_3C$), 97.1 (s, *C*-SO_3), 105.2 (s, Pyrazolyl-*C*4), 134.3 (s, Pyrazolyl-*C*5), 164.2 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3155, 3124 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2959 (vs, ν(C–H), CH_3), 1530 (m, ν(C=C)), 1481, 1463 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1397, 1363 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1033 (vs, ν_s(SO)), 636 (s, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$,NBA): *m/z* = 871 [M + Tl]$^+$, 667 [M + H]$^+$, 381 [M – SO_3Tl]$^+$.

Schmp.: 174 °C.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}N_6O_3STl$ (665.99 g/mol)

berechnet:	C 39.7	H 5.0	N 12.6
gefunden:	C 39.8	H 4.9	N 12.7

3. Zink-Komplexe

3.1 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnX] X = Cl (1a), Br (1b), I (1c)

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 20 mL Methanol wurde unter Rühren mit einer äquimolaren Menge an ZnX_2 versetzt (das Zinkhalogenid wurde nicht wasserfrei eingesetzt). Es bildete sich sofort ein Niederschlag von TlX. Nach einer Stunde wurde TlX abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in wenigen mL Dichlor-

methan aufgenommen, mit Mikrofiltern filtriert und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Nach Waschen mit Hexan wurde das farblose Produkt für 24 Stunden im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Produkt	Zinkhalogenid	$TlTpms^{t\text{-}Bu}$	Ausbeute
$[Tpms^{t\text{-}Bu}ZnCl]$ (**1a**)	0.19 g (1.4 mmol)	0.92 g (1.4 mmol)	0.54 g (70 %)
$[Tpms^{t\text{-}Bu}ZnBr]$ (**1b**)	0.16 g (0.73 mmol)	0.47 g (0.71 mmol)	0.28 g (65 %)
$[Tpms^{t\text{-}Bu}ZnI]$ (**1c**)	0.29 g (0.91 mmol)	0.61 g (0.91 mmol)	0.36 g (52%)

Charakterisierung von $[Tpms^{t\text{-}Bu}ZnCl]$ (1a)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): C_s-symmetrischer Komplex: δ = 1.46 (s, 9 H, C*H*$_3$), 1.51 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.36 (d, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.49 (d, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.85 (d, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 8.78 (d, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*5), C_{3v}-symmetrischer Komplex: δ = 1.34 (s, 27 H, C*H*$_3$), 6.32 (d, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 9.07 (d, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*5), Intensitätsverhältnis C_s : C_{3v}: 3.4 : 1.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.0, 30.1, 30.3 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.6, 32.7, 32.9 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 94.5 (s, *C*-SO$_3$), 104.3, 105.1, 106.3, (s, Pyrazolyl-*C*4), 136.1, 136.5, 137.2, (s, Pyrazolyl-*C*5), 167.3, 168.2 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3163 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2969 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1526 (m, ν(C=C)), 1484, 1464 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1401, 1368 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1036 (vs, ν_s(SO)), 652 (vs, ν(C–S)).

FIR (PE): $\tilde{\nu}$ = 384 cm^{-1} (m, ν(Zn–O)), 379 (vs, ν(Zn–Cl)), 238, 216 (m, ν(Zn–N)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 561 $[M + H]^+$, 525 $[M - Cl]^+$, 463 $[Tpms^{t\text{-}Bu} + 2H]^+$, 381 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_3]^+$, 259 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_2 + H]^+$, 57 $[t\text{-}Bu]^+$.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}ClN_6O_3SZn$ (562.45 g/mol)

berechnet:	C 47.0	H 5.9	N 14.9
gefunden:	C 47.4	H 6.2	N 14.3

Charakterisierung von [Tpms$^{t\text{-}Bu}$ZnBr] (1b)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): C_s-symmetrischer Komplex: δ = 1.35 (s, 9 H, C*H*$_3$), 1.53 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.36 (d, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.50 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.84 (d, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 8.79 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*5), C_{3v}-symmetrischer Komplex: δ = 1.48 (s, 27 H, C*H*$_3$), 6.33 (d, $^3J_{HH}$ = 3.1 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 9.09 (d, $^3J_{HH}$ = 3.1 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*5), Intensitätsverhältnis C_s : C_{3v} : 10 : 1.

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.0, 30.3 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.9 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 94.5 (s, *C*-SO$_3$), 104.5, 105.2, 106.3, (s, Pyrazolyl-*C*4), 136.2, 136.5, 137.2, (s, Pyrazolyl-*C*5), 167.4, 168.2 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3163 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2969 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1525 (m, ν(C=C)), 1484, 1464 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1401, 1369 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1035 (vs, ν_s(SO)), 652 (vs, ν(C–S)).

FIR (PE): $\tilde{\nu}$ = 384 cm^{-1} (m, ν(Zn–O)), 285 (vs, ν(Zn–Br)), 238, 215 (m, ν(Zn–N)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 607 [M + H]$^+$, 525 [M – Br]$^+$, 463 [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ + 2H]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}BrN_6O_3SZn$ (606.90 g/mol)

berechnet:	C 43.5	H 5.5	N 13.8
gefunden:	C 43.7	H 5.6	N 13.4

Charakterisierung von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnI] (1c)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.34 (s, 9 H, C*H*$_3$), 1.56 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.35 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.49 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.83 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 8.80 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.2, 31.0 (s, br, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.9 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 94.5 (s, *C*-SO$_3$), 105.3, 106.2, (s, br, Pyrazolyl-*C*4), 136.2, (s, br, Pyrazolyl-*C*5), 167.6, 168.3 (s, br, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3139 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2967 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1525 (m, ν(C=C)), 1484, 1464 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1401, 1367 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1040 (vs, ν_s(SO)), 652 (vs, ν(C–S)).

FIR (PE): $\tilde{\nu}$ = 382 cm^{-1} (m, ν(Zn–O)), 252 (vs, ν(Zn–I)), 241, 215 (m, ν(Zn–N)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 653 [M + H]$^+$, 525 [M – I]$^+$, 515 [M – SO$_3$ – *t*-Bu], 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}IN_6O_3SZn \cdot ½\ CH_2Cl_2$ (696.37 g/mol)

berechnet:	C 38.8	H 4.9	N 12.1
gefunden:	C 39.0	H 5.0	N 12.3

3.2 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnR] R = Me (2a), Et (2b)

Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnEt] (**2b**)

1.7 g (2.5 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurden in 30 mL thf gelöst und zu einer Lösung von 3 mmol $ZnEt_2$ in thf getropft. Es bildete sich sofort schwarzes Tl, welches nach 30 Minuten abzentrifugiert wurde. Die klare, farblose Lösung wurde mit einer Spritze abgesogen, das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Es bildeten sich 1.0 g (64 %) [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnEt] · thf in Form farbloser Kristalle.

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 1.00 (q, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2 H, CH_2), 1.15 (s, 27 H, (C(CH_3)$_3$), 1.72 (t, $^3J_{HH}$ =8.0 Hz, 3 H, CH_3), 5.73 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 5.94 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.74 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 9.24 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 5.6 (s, *C*H$_2$CH$_3$), 12.7 (s, CH$_2$*C*H$_3$), 30.8, 31.0 (s, br, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.9, 33.3 (s, br, *C*(CH$_3$)$_3$), 95.4 (s, *C*-SO$_3$), 104.7, 106.0, (s, br, Pyrazolyl-*C*4), 135.8, 137.9 (s, br, Pyrazolyl-*C*5), 166.9 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3163 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2964 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1524 (s, ν(C=C)), 1483, 1463 (vs, δ_{as}(*t*-Bu)), 1399, 1367 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1043 (vs, ν_s(SO)), 649 (vs, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NPOE): *m/z* = 649 [M – Et + Hpz$^{t\text{-Bu}}$]$^+$, 555 [M + H]$^+$, 525 [M – Et]$^+$, 445 [M – SO_3 – *t*-Bu]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{38}N_6O_3SZn \cdot C_4H_8O$ (628.17 g/mol)

berechnet:	C 53.5	H 7.4	N 13.4
gefunden:	C 53.1	H 7.5	N 13.5

Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnMe] (**2a**)

Die Darstellung erfolgt in Analogie zur Darstellung des Ethyl-Komplexes **2b**.

^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 0.29 (s, 3 H, C*H*$_3$), 1.23 (s, br, 27 H, C(C*H*$_3$)$_3$), 5.81 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.07 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.84 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 9.32 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = -7.1 (s, *C*H$_3$), 30.8, 31,3 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 33.0, 33.4 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 95.4 (s, *C*–SO$_3$), 104.9, 106.0, (s, Pyrazolyl-*C*4), 135.7, 138.0 (s, Pyrazolyl-*C*5), 166.9, 167.1 (s, Pyrazolyl-*C*3).

MS (FAB$^+$, NPOE): *m/z* = 541 [M + H]$^+$, 525 [M – Me]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{23}H_{36}N_6O_3SZn \cdot C_4H_8O$ (614.14 g/mol)

berechnet:	C 52.8	H 7.2	N 13.7
gefunden:	C 53.1	H 6.5	N 13.6

3.3 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnOAc] (3a)

Eine Lösung von 0.54 g (0.97 mmol) **2b** in 10 mL thf wurden mit 55 µl (0.97 mmol) Eisessig versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel eingeengt und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Man erhielt 0.11 g (20 %) des farblosen Produkts.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.38 (s, 27 H, C(C*H*$_3$)$_3$), 2.11 (s, 3 H, Acetat-C*H*$_3$), 6.37 (d, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4) 7.49 (s, br, 3 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.2, 31.0 (s, br, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.9 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 94.5 (s, *C*-SO$_3$), 105.3, 106.2, (s, br, Pyrazolyl-*C*4), 136.2, (s, br, Pyrazolyl-*C*5), 167.6, 168.3 (s, br, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3126 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2966 (vs, ν(C–H), CH_3), 1592 (vs, $\nu_{as}(CO_2)$), 1532 (s, ν(C=C)), 1448 (s, δ_{as}(*t*-Bu)), 1403, 1366 (s, δ_s(*t*-Bu)), 1331 (s, $\nu_{as}(CO_2)$), 1036 (vs, ν_s(SO)), 647 (vs, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{36}N_6O_5SZn$ (586.04 g/mol)

berechnet:	C 49.2	H 6.2	N 14.3
gefunden:	C 49.1	H 6.3	N 14.1

3.4 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (3b)

Eine Lösung von 0.28 g (0.51 mmol) **2b** in 5 mL Benzol wurden mit 19 µl (0.34 mmol) Eisessig versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenigen mL Diethylether suspendiert, die Lösung filtriert und in den Tiefkühlschrank gestellt. Nach 15 Stunden erhielt man 50 mg (16 %) farblose analysenreine Kristalle von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$]·$(C_2H_5)_2O$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 54 H, C(CH_3)$_3$), 2.02 (s, 3 H, Acetat-CH_3), 6.34 (d, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, 6 H, Pyrazolyl-*H*4) 7.49 (d, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, 6 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 25.1 (s, *C*H$_3$CO$_2$), 30.3 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.6 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 95.3 (s, *C*–SO$_3$), 104.5 (s, Pyrazolyl-*C*4), 135.1, (s, Pyrazolyl-*C*5), 166.6 (s, Pyrazolyl-*C*3), 181.3 (s, CH$_3$*C*O$_2$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3619 cm^{-1} (m, scharf, ν(O–H)), 3155 (w, ν(C–H)), 2966 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1573 (vs, ν_{as}(CO$_2$)), 1531 (s, ν(C=C)), 1483, 1462 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1437 (m, ν_{as}(CO$_2$)), 1401, 1365 (s, δ_s(*t*-Bu)), 1050 (s, ν_s(SO)), 646 (s, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{46}H_{70}N_{12}O_9S_2Zn_2 \cdot C_4H_{10}O$ (1204.17 g/mol)

berechnet:	C 49.9	H 6.7	N 14.0
gefunden:	C 49.9	H 6.7	N 13.9

3.5 Umsetzung von Tpms$^{t\text{-Bu}}$ mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$

Eine Lösung von 0.43 g (0.92 mmol) LiTpms$^{t\text{-Bu}}$ und 0.33 g (0.90 mmol) $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 mL Methanol wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der teilweise kristalline Rückstand wurde in wenig Dichlormethan suspendiert, filtriert und getrocknet. Ausbeute: 0.48 g (0.63 mmol) $[Zn(Hpz^{t\text{-Bu}})_4](ClO_4)_2$ (**4a**) (91 % bezogen auf Pyrazol).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.39 (s, 36 H, C*H*$_3$), 6.28 (d, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 4H, Pyrazolyl-*H*4), 7.66 (d, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 4H, Pyrazolyl-*H*5), 11 (br, N*H*).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.3 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.3 (s, (CH$_3$)$_3$*C*), 104.1 (s, Pyrazolyl-*C*4), 141.6 (s, Pyrazolyl-*C*5), 158.6 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3290, 3146 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2968 (vs, ν(C–H), CH$_3$), 1567 (m, ν(C=C)), 1492, 1466 (s, δ_{as}(*t*-Bu)), 1428, 1371 (m, δ_s(*t*-Bu)), 1121 (vs, br, ν(Cl–O)), 625 (vs, δ(Cl–O)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 535 [M – Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – ClO$_4$]$^+$, 411 [M – 2 Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – ClO$_4$]$^+$, 287 [M – 3 Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – ClO$_4$]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{28}H_{48}Cl_2N_8O_8Zn$ (761.03 g/mol)

berechnet:	C 44.2	H 6.4	N 14.7
gefunden:	C 44.4	H 6.4	N 14.6

3.6 Umsetzung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$

Eine Lösung von 0.14 g (0.48 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in 10 mL thf wurde zu einer Lösung von 0.32 g (0.48 mmol) in 10 mL thf getropft. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 10 Minuten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Kristallisation aus thf/Pentan wurde $[Zn(NO_3)_2(Hpz^{t\text{-Bu}})_2]$ (**4b**) als farbloser Feststoff isoliert.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.34 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.28 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H, Pyrazolyl-*H*4), 7.72 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H, Pyrazolyl-*H*5), 11.64 (br, 2H, N*H*).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.4 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.0 (s, (CH$_3$)$_3$*C*), 104.0 (s, Pyrazolyl-*C*4), 142.2 (s, Pyrazolyl-*C*5), 157.3 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3232 cm^{-1} (s, ν(N–H)), 3146, 3120 (w, ν(C–H)), 2970 (vs, ν(C–H), CH_3), 1565 (m, ν(C=C)), 1504 (vs, NO_3), 1492, 1470 (vs, δ_{as}(*t*-Bu)), 1419, 1371 (vs, δ_s(*t*-Bu)). 1282 (vs, NO_3).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 374 [M – NO_3]$^+$, 250 [M – Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – NO_3]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{14}H_{24}N_6O_6Zn$ (437.77 g/mol)

berechnet:	C 38.4	H 5.5	N 19.2
gefunden:	C 38.2	H 5.4	N 19.0

4. Kupfer-Komplexe

4.1 Synthese von [Tpms Cu(CO)] (5a)

0.3 g (0.7 mmol) $[Cu(NCMe)_4]PF_6$ wurden in 10 mL Methanol gelöst. Über die klare, farblose Lösung wurde CO übergeleitet und nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur 0.2 g (0.7 mmol) KTpms zugegeben. Es bildete sich innerhalb von Sekunden ein weißer Niederschlag. Nach einer Stunde Rühren unter CO-Atmosphäre wurde der Niederschlag abfiltriert, mit einigen Millilitern Methanol gewaschen und für 4 Stunden im N_2-Strom getrocknet. Ausbeute: 92 mg (0.24 mmol), 34 %.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 200 MHz): δ = 6.41 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.81 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*3), 8.45 (s, br, 3 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, 213 K) C_{3v}-symmetrischer Komplex: δ = 6.39 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.75 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*3), 8.90 (d, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*5), C_s-symmetrischer Komplex: δ = 6.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2.6 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.64 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2.1 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.88 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 7.91 (s, 2H, Pyrazolyl-*H*3), 7.99 (s, 1H, Pyrazolyl-*H*3), 8.9 (verdeckt, 3 H, Pyrazolyl-*H*5), Intensitätsverhältnis C_{3v} : C_s : 3 : 1.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3180, 3127 cm^{-1} (s, ν(C–H)), 2101 (vs, ν(CO)), 1524 (s, ν(C=C)), 1052 (vs, ν_s(SO)), 621 (vs, ν(C–S)).

Elementaranalyse für $C_{11}H_9CuN_6O_4S$ (384.84 g/mol)

berechnet:	C 34.3	H 2.4	N 21.8
gefunden:	C 34.2	H 2.4	N 22.0

4.2 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)] (5b)

0.35 g (0.52 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurden in einem Schlenk-Rohr mit Teflon-Ventil in 5 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung mit CO gesättigt. Nach 10 Minuten wurden 0.10 g (1.0 mmol) CuCl zugegeben und 3 bar CO aufgepresst. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Schlenk-Rohr vorsichtig entspannt, TlCl und überschüssiges CuCl mit einem Mikrofilter abfiltriert und das Produkt unter einer CO-Atmosphäre mit Hexan ausgefällt. Zur Reinigung wurde der farblose Feststoff mit Pentan gewaschen. Man erhielt 0.14 g (50 %) farbloses [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(CO)].

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 9 H, C*H*$_3$), 1.49 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.25 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.39 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.74 (s, br, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 8.87 (s, br, 1 H, Pyrazolyl-*H*5).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3177, 3136 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2972 (vs, ν(C–H), CH_3), 2093/2088 (vs, ν(CO)), 1528 (s, ν(C=C)), 1483, 1458 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1390, 1365 (s, δ_s(*t*-Bu)), 1053 (vs, ν_s(SO)), 621 (vs, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 525 [M – CO + H]$^+$, 445 [M – SO_3 – CO + H]$^+$, 387 [M – SO_3 – CO – *t*-Bu]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 321 [M – SO_3 – CO – pz$^{t\text{-Bu}}$]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{23}H_{33}CuN_6O_4S$ (553.17 g/mol)

berechnet:	C 49.9	H 6.0	N 15.2
gefunden:	C 49.8	H 5.8	N 15.4

4.3 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(PPh$_3$)] (5c)

Eine Lösung von 0.95 g (1.4 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 20 mL Dichlormethan wurde mit 0.93 g (1.4 mmol) [Cu(PPh$_3$)$_2$(NO$_3$)] versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel eingeengt. Durch Zugabe von Hexan wurde das Rohprodukt als farbloser Feststoff ausgefällt. Nachdem dieser Vorgang zweimal wiederholt, wurde konnten 0.62 g (0.79 mmol, 55 %) [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CuPPh$_3$] als farbloses Pulver isoliert werden. Analysenreine Kristalle erhielt man durch Kristallisation aus Methanol.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.21 (s, 27 H, CH_3), 6.25 (d, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.33 – 7.39 (m, 9 H, C$_6H_5$), 7.45 (s, br, 3 H, Pyrazolyl-*H*5), 7.53 – 7.57 (m, 6 H, C$_6H_5$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.1 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 33.0 (s, (CH$_3$)$_3$*C*), 96.0 (s, *C*-SO$_3$), 104.3 (s, Pyrazolyl-*C*4), 129.2 (d, $^3J_{PC}$ = 10 Hz, PPh$_3$-*C*3), 130.7 (s, br, PPh$_3$-*C*4), 133.1 (d, $^2J_{PC}$ = 61 Hz, PPh$_3$-*C*2), 135.1 (d, $^1J_{PC}$ = 15 Hz, PPh$_3$-*C*1), 135.4 (s, Pyrazolyl-*C*5), 164.8 (s, Pyrazolyl-*C*3).

^{31}P{^{1}H}-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.6 (s, *P*Ph$_3$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3159, 3055 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2961 (s, ν(C–H), CH_3), 1527 (m, ν(C=C)), 1482, 1461 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1436 (m, ν(P–C)), 1396, 1364 (m, δ_s(*t*-Bu)), 1045 (s, ν_s(SO)), 637 (vs, ν(C–S)).

MS (FAB^+, NBA): *m/z* = 849 $[M + Cu]^+$, 787 $[M + H]^+$, 706 $[M - SO_3]^+$, 583 $[M - SO_3 - pz^{t\text{-Bu}}]^+$, 444 $[M - SO_3 - PPh_3]^+$, 387 $[M - SO_3 - PPh_3 - t\text{-Bu}]^+$, 381 $[C(pz^{t\text{-Bu}})_3]^+$, 57 $[t\text{-Bu}]^+$.

Elementaranalyse für $C_{40}H_{48}CuN_6O_3PS \cdot CH_4O$ (819.49 g/mol)

berechnet:	C 60.1	H 6.4	N 10.3
gefunden:	C 60.2	H 6.3	N 10.4

4.4 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Cu(NCMe)] (5d)

Zu einer Lösung von 1.0 g (1.5 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 20 mL Acetonitril wurden 0.22 g (1.6 mmol) CuBr gegeben. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel in der Wärme bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wurde die überstehende Lösung dekantiert und die farblosen Kristalle auf Filterpapier getrocknet (0.38 g, 40 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.40 (s, 27 H, C(CH_3)$_3$), 2.25 (s, 3 H, CH_3CN), 6.22 (d, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, 3 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.48 (s, br, 3 H, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.7 (s, CH_3CN), 31.0 (s, C(CH_3)$_3$), 33.0 (s, $C(CH_3)_3$), 95.5 (s, *C*-SO_3), 104.1 (s, Pyrazolyl-*C*4), 115.7 (s, CH_3CN), 135.2 (s, Pyrazolyl-*C*5), 164.4 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3163, 3129 cm^{-1} (m, ν(C–H)), 2962 (vs, ν(C–H) CH_3), 2357, 2319 (w, ν(CN)), 1527 (s, ν(C=C)), 1482, 1461 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1397, 1365 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1047 (vs, ν_s(SO)), 639 (vs, ν(C–S)).

MS (FAB^+, NBA): *m/z* =525 $[M - CH_3CN + H]^+$, 445 $[M - SO_3 - CH_3CN + H]^+$, 387 $[M - SO_3 - CH_3CN - t\text{-Bu}]^+$, 381 $[C(pz^{t\text{-Bu}})_3]^+$, 57 $[t\text{-Bu}]^+$.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{36}CuN_7O_3S$ (566.21 g/mol)

berechnet:	C 50.9	H 6.4	N 17.3
gefunden:	C 50.9	H 6.6	N 17.4

5. Nickel-Komplexe

5.1 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX] (X = Cl (6a), Br (6b))

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 30 mL Methanol wurde unter Rühren mit einer äquimolaren Menge an $NiX_2 \cdot n\ H_2O$ (X = Cl, n = 6; X = Br, n = 3) versetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag von TlX in der grünen Lösung. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde TlX abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der nach Trocknung rote Rückstand wurde in wenigen mL Dichlormethan aufgenommen, mit Mikrofiltern filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Analysenreines [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiX] erhielt man durch Diffusion von Pentan in eine thf-Lösung.

Produkt	Nickelhalogenid	$TlTpms^{t\text{-}Bu}$	Ausbeute	Farbe
$[Tpms^{t\text{-}Bu}NiCl]$	0.23 g (0.98 mmol)	0.64 g (0.96 mmol)	0.13 g (25 %)	rubinrot
$[Tpms^{t\text{-}Bu}NiBr]$	0.08 g (0.29 mmol)	0.19 g (0.29 mmol)	0.03 g (17 %)	rotviolett

Charakterisierung von $[Tpms^{t\text{-}Bu}NiCl]$ (6a)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3169 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2975 (vs, ν(C–H), CH_3), 1527 (s, ν(C=C)), 1485, 1461 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1397, 1364 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1055 (vs, ν_s(SO)), 619 (s, ν(C–S)).

MS (FAB^+, NBA): *m/z* = 643 $[M - Cl + Hpz^{t\text{-}Bu}]^+$, 519 $[M - Cl]^+$, 463 $[M - Cl - SO_3]^+$, 381 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_3]^+$, 259 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_2 + H]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε_{max}) = 475 nm (370 M^{-1} cm^{-1}).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}ClN_6NiO_3S$ (555.75 g/mol)

berechnet:	C 47.6	H 6.0	N 15.1
gefunden:	C 47.6	H 5.8	N 15.3

Charakterisierung von $[Tpms^{t\text{-}Bu}NiBr]$ (6b)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3156 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2963 (vs, ν(C–H), CH_3), 1526 (s, ν(C=C)), 1482, 1462 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1400, 1368 (vs, δ_s(*t*-Bu)), 1030 (vs, ν_s(SO)), 619 (s, ν(C–S)).

MS (FAB^+, NBA): *m/z* = 643 $[M - Br + Hpz^{t\text{-}Bu}]^+$, 519 $[M - Br]^+$, 463 $[M - Br - SO_3]^+$, 381 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_3]^+$, 259 $[C(pz^{t\text{-}Bu})_2 + H]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε_{max}) = 485 nm (450 M^{-1} cm^{-1}).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{33}BrN_6NiO_3S \cdot ½\ C_4H_8O$ (636.26 g/mol)

berechnet:	C 45.3	H 5.9	N 13.2
gefunden:	C 45.1	H 6.0	N 13.1

6. Cobalt-Komplexe

6.1 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7a)

0.16 g (1.2 mmol) getrocknetes $CoCl_2$ (Vakuum, 150 °C, 8 Stunden) wurden in 5 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0.67 g (1.0 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 15 mL Methanol versetzt. Das entstandene TlCl wurde nach 15 Minuten Rühren abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der blaue Rückstand wurde in 10 mL Dichlormethan suspendiert und die unlöslichen Bestandteile mit einem Mikrofilter abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0.45 g von tiefblauem [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)]. Analysenreine Kristalle erhielt man durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte thf-Lösung.

UV/Vis (thf): λ (ε) = 512 nm (135 M^{-1} cm^{-1}), 555 (159), 604 (269).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm^{-1} (s, ν(N–H)), 3159 (w, ν(C–H)), 2965 (vs, ν(C–H), CH_3), 1530 (s, ν(C=C)), 1487, 1464 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1397, 1365 (s, δ_s(*t*-Bu)), 1042 (s, ν_s(SO)), 644 (s, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 644 [M – Cl]$^+$, 520 [M – Cl – Hpz$^{t\text{-Bu}}$]$^+$, 440 [M – Cl – Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – SO_3]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{29}H_{45}ClCoN_8O_3S \cdot C_4H_8O \cdot H_2O$ (770.30 g/mol)

berechnet:	C 51.5	H 7.2	N 14.6	Co 7.7
gefunden:	C 51.7	H 7.0	N 14.6	Co 7.7

6.2 Synthese von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoBr(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7b)

Eine Lösung von 0.66 g (1.0 mmol) TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ in 10 mL thf wurde zu einer Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) wasserfreiem $CoBr_2$ in 10 mL thf getropft. Es bildete sich sofort ein Niederschlag von TlBr. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der blaue Rückstand wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen, unlösliche Bestandteile mit einem Mikrofilter abfiltriert und das Lösungsmittel wieder entfernt. Durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Lösung in Toluol erhielt man blaue Kristalle von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoBr(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] als Toluol Solvat (0.11 g, 14 %).

UV/Vis (thf): λ (ε) = 529 nm (100 M^{-1} cm^{-1}), 569 (158), 607 (245).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm^{-1} (s, ν(N–H)), 3155 (w, ν(C–H)), 2965 (vs, ν(C–H), CH_3), 1532 (s, ν(C=C)), 1484, 1462 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1398, 1367 (s, δ_s(*t*-Bu)), 1042 (s, ν_s(SO)), 643 (s, ν(C–S)).

MS (FAB$^+$, NBA): *m/z* = 644 [M – Br]$^+$, 520 [M – Br – Hpz$^{t\text{-Bu}}$]$^+$, 381 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_3$]$^+$, 259 [C(pz$^{t\text{-Bu}}$)$_2$ + H]$^+$, 57 [*t*-Bu]$^+$.

Elementaranalyse für $C_{29}H_{45}BrCoN_8O_3S\ C_7H_8$ (816.77 g/mol)

berechnet:	C 52.9	H 6.5	N 13.7
gefunden:	C 52.9	H 6.6	N 13.8

7. Derivate von Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan

7.1 Synthese von $(pz^{t\text{-}Bu})_3C(CH_2)OH$ (8a)

Zu einer Lösung von 4.7 g (12 mmol) Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan in 30 mL thf wurden bei -78 °C 8.5 mL 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Lösung wurde sofort gelb und trübe. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch mit 3.3 g (75 mmol) Ethylenoxid versetzt. Innerhalb von drei Stunden ließ man die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ca. 1 mL Wasser beendet.

Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 50 mL Hexan aufgenommen, die Suspension filtriert und das Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Pentan bei -30 °C erhielt man 2.6 g (6.1 mmol, 51 %) farblose Kristalle von $(pz^{t\text{-}Bu})_3C(CH_2)OH$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30 (s, 27 H, C*H*$_3$), 3.49-3.53 (m, 2H, C*H*$_2$), 3.73-3.81 (m, 2H, C*H*$_2$), 6.11 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 3H, Pyrazolyl-*H*4), 6.28 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 3H, Pyrazolyl-*H*4).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.0 (s, C(CH_3)$_3$), 33.0 (s, (CH_3)$_3C$), 43.8, 57.6 (s, CH_2), 93.4 (s, Methan-*C*), 103.5 (s, Pyrazolyl-*C*4), 130.6 (s, Pyrazolyl-*C*5), 164.8 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3321 cm^{-1} (br, ν(O–H)), 3143 (w, ν(C–H)), 2922 (vs, ν(C–H), CH_3), 1553 (vs, ν(C=C)), 1481, 1463 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1396, 1367 (s, δ_s(*t*-Bu)).

MS (FAB^+, NBA + NaI): *m/z* = 449 $[M + Na]^+$, 303 $[M – pz^{t\text{-Bu}}]^+$.

Schmp.: 131-138 °C.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{38}N_6O$ (426.61 g/mol)

berechnet:	C 67.6	H 9.0	N 19.7
gefunden:	C 67.8	H 8.9	N 19.6

7.2 Synthese von 1,1-Di-3-*tert*-butylpyrazol-1-yl-2,3-dihydro-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*]3-*tert*-butylpyrazol-4-ylium perchlorat (8b, 8c)

Eine Suspension von 0.47 g (3.0 mmol) $SO_3{\cdot}NMe_3$ in 10 mL Dichlormethan wurde mit 1.3 g (3.0 mmol) **8a** versetzt. Nach 15 Minuten wurde zu der nun klaren Lösung 2.0 g (5.4 mmol) $Zn(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel entfernt. Der farblose Rückstand wurde aus heißem Toluol umkristallisiert. Man erhielt 0.27 g (18 %) farblose analysenreine Nadeln.

Massenspektrometrische Identifizierung von **8b**

MS (FAB^-, NBA): *m/z* = 505 $[(pz^{t\text{-Bu}})_3C(CH_2)OSO_3]^-$.

Charakterisierung von **8c**

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (s, 18 H, CH_3), 1.52 (s, 9 H, CH_3), 4.12 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 2 H, CH_2), 5.25 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 2 H, CH_2), 6.26 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.6 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*4), 6.65 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.1 Hz, 1 H, Pyrazolyl-*H*4), 7.29 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.6 Hz, 2 H, Pyrazolyl-*H*5), 8.44 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.1 Hz, Pyrazolyl-*H*5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.2 (s, C(CH_3)$_3$), 30.8 (s, C(CH_3)$_3$), 33.1 (s, *C*(CH_3)$_3$), 33.2 (s, *C*(CH_3)$_3$), 40.9 (s, CH_2), 50.8 (s, CH_2), 91.2 (s, Methan-*C*), 105.8 (s, Pyrazolyl-*C*4), 111.8 (s, Pyrazolyl-*C*4), 130.8 (s, Pyrazolyl-*C*5), 132.8 (s, Pyrazolyl-*C*5), 156.3 (s, Pyrazolyl-*C*3), 166.7 (s, Pyrazolyl-*C*3).

IR (KBr): 3141 cm^{-1} (ν(C–H)), 2963 (vs, ν(C–H), CH_3), 1530 (ν(C=C)), 1398, 1368 (m, δ_{as}(*t*-Bu)), 1085 (s, br, ν(Cl–O)), 624 (s, δ(Cl–O)).

MS (FAB^{+}, NBA): *m/z* = 409 [M – ClO_4]$^{+}$, 285 [M – Hpz$^{t\text{-Bu}}$ – ClO_4]$^{+}$.

MS (FAB^{-}, NBA): *m/z* = 99 [ClO_4]$^{-}$.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{37}ClN_6O_4$ (509.05 g/mol)

berechnet:	C 56.6	H 7.3	N 16.5
gefunden:	C 56.5	H 7.6	N 16.5

7.3 Synthese von $(pz^{t\text{-Bu}})_3CCH_2C(O)H$ (8d)

Zu einer Lösung von 4.1 g (9.6 mmol) **8a** in 100 mL Dichlormethan wurden in mehreren Portionen 10 g (39 mmol) Cr(VI)oxid · py_2 gegeben. Die dunkelbraune Mischung wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wurde in 50 mL Diethylether aufgenommen und filtriert. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan erhielt man 1.3 g (3.1 mmol, 32 %) farblose Kristalle von $(pz^{t\text{-Bu}})_3CCH_2C(O)H$.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.27 (s, 27 H, CH_3), 4.15 (d, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz, 2H, CH_2), 6.14 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 3H, Pyrazolyl-*H*4), 6.45 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 3H, Pyrazolyl-*H*5), 9.48 (t, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1H, C(O)*H*).

^{13}C{^{1}H}-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.0 (s, C(CH_3)$_3$), 33.1 (s, $C(CH_3)_3$), 51.9 (s, CH_2), 89.7 (s, Methan-*C*), 104.0 (s, Pyrazolyl-*C*4), 129.8 (s, Pyrazolyl-*C*5), 165.1 (s, Pyrazolyl-*C*3), 196.8 (s, *C*(O)H).

IR (in KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140, 3123 cm^{-1} (w, ν(C–H)), 2966 (vs, ν(C–H), CH_3), 2763 (w, ν(CHO)), 1726 cm^{-1} (vs, ν(C=O)), 1522 (m, ν(C=C)), 1395, 1381 (m, δ_s(*t*-Bu)).

MS (EI, Pt.: 70 °C): *m/z* = 424 M^+ (1%), 396 $[M - CO]^+$ (2%), 301 $[M - pz^{t\text{-Bu}}]^+$ (100%), 273 $[M - CO - pz^{t\text{-Bu}}]^+$ (50%).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{36}N_6O$ (424.59 g/mol)

berechnet:	C 67.9	H 8.6	N 19.8
gefunden:	C 67.7	H 8.9	N 20.4

E Anhang

1. Kristallstrukturanalyse von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$

Die Kristallstrukturanalyse von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$ wurde freundlicherweise von Dr. G. Rheinwald am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, durchgeführt. Die im Folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Tabelle 13. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$.

Summenformel	$C_{44}H_{66}N_{12}O_6S_2Tl_2$
Molmasse	1331.95 gmol^{-1}
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	1
a	10.56750(10) Å
b	10.77030(10) Å
c	11.7191(2) Å
α	87.3920(8) °
β	74.4663(1) °
γ	81.2366(7) °
Dichte (berechnet)	1.741 gcm^{-3}
Kristallform	rechteckig
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße	0.45 x 0.35 x 0.25 mm^3
Zellvolumen	1270.07(3) Å^3

Diffraktometer	Bruker SMART CCD
MoKα-Strahlung	0.71073 Å
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich 2Θ	1.80 bis 30.37 °
Indexbereiche	-14<=h<=12, -14<=k<=15, -14<=l<=15
Gemessene Reflexe	10263
Symmetrieunabhängige Reflexe	6663
Beobachtete Reflexe ($I>2\sigma_I$)	5869
Anzahl der Parameter	331
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0425, 0.0900
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0377, 0.0886
Restelektronendichte	2.057 bis -3.790 $eÅ^{-3}$
Goodness-of-fit	1.015

Tabelle 14. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) von $TlTpms^{t\text{-}Bu}$.

	x	y	z	U(eq)
Tl(1)	-517(1)	8203(1)	236(1)	26(1)
S(1)	-209(1)	9605(1)	2574(1)	20(1)
O(1)	-582(3)	10228(3)	1549(3)	24(1)
O(2)	-260(3)	8261(3)	2585(3)	25(1)
O(3)	-819(3)	10230(3)	3682(3)	32(1)
N(1)	2246(3)	9672(3)	1010(3)	17(1)
N(2)	2225(3)	8593(3)	443(3)	21(1)

N(3)	2276(3)	8837(3)	2909(3)	19(1)
N(4)	3635(3)	8573(3)	2524(3)	22(1)
N(5)	1686(3)	11015(3)	2671(3)	20(1)
N(6)	1255(4)	12094(3)	2130(3)	21(1)
C(1)	1605(4)	9782(4)	2266(3)	18(1)
C(2)	3163(4)	8618(4)	-574(3)	19(1)
C(3)	3792(4)	9698(4)	-661(4)	22(1)
C(4)	3210(4)	10325(4)	371(4)	21(1)
C(5)	3593(5)	7517(4)	-1427(4)	29(1)
C(6)	4669(7)	6627(6)	-1026(7)	66(2)
C(7)	2457(5)	6820(5)	-1427(5)	40(1)
C(8)	4138(9)	7984(7)	-2696(5)	70(2)
C(9)	3979(4)	7822(4)	3354(4)	21(1)
C(10)	2863(4)	7634(4)	4284(4)	25(1)
C(11)	1796(4)	8292(4)	3977(4)	23(1)
C(12)	5427(4)	7323(4)	3235(4)	28(1)
C(13)	6144(5)	6995(5)	1946(5)	39(1)
C(14)	6084(5)	8300(6)	3682(5)	44(1)
C(15)	5524(5)	6129(5)	3989(5)	42(1)
C(16)	1279(4)	13024(4)	2826(4)	22(1)
C(17)	1695(6)	12547(5)	3828(4)	34(1)
C(18)	1934(5)	11276(4)	3708(4)	27(1)
C(19)	871(5)	14393(4)	2542(4)	27(1)
C(20)	-508(5)	14836(5)	3380(5)	41(1)
C(21)	780(7)	14575(5)	1273(5)	42(1)

C(22)	1864(6)	15183(5)	2760(6)	43(1)

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$.

Tl(1)-O(1)	2.708(3)	O(1)-Tl(1)#1	2.748(3)
Tl(1)-O(1)#1	2.748(3)	N(1)-N(2)	1.371(4)
Tl(1)-Tl(1)#1	4.1537(3)	N(1)-C(1)	1.448(5)
S(1)-O(3)	1.434(3)	N(3)-N(4)	1.374(5)
S(1)-O(2)	1.456(3)	N(3)-C(1)	1.451(5)
S(1)-O(1)	1.465(3)	N(5)-N(6)	1.374(5)
S(1)-C(1)	1.891(4)	N(5)-C(1)	1.452(5)

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungswinkel von TlTpms$^{t\text{-Bu}}$.

O(1)-Tl(1)-O(1)#1	80.86(10)	Tl(1)-O(1)-Tl(1)#1	99.14(10)
O(1)-Tl(1)-Tl(1)#1	40.79(6)	N(2)-N(1)-C(1)	118.6(3)
O(1)#1-Tl(1)-Tl(1)#1	40.07(6)	N(4)-N(3)-C(1)	117.8(3)
O(3)-S(1)-O(2)	115.3(2)	N(6)-N(5)-C(1)	121.4(3)
O(3)-S(1)-O(1)	114.96(19)	N(1)-C(1)-N(3)	109.6(3)
O(2)-S(1)-O(1)	111.72(18)	N(1)-C(1)-N(5)	109.5(3)
O(3)-S(1)-C(1)	104.25(18)	N(3)-C(1)-N(5)	108.6(3)
O(2)-S(1)-C(1)	106.34(17)	N(1)-C(1)-S(1)	110.5(2)
O(1)-S(1)-C(1)	102.71(17)	N(3)-C(1)-S(1)	110.4(3)
S(1)-O(1)-Tl(1)	100.26(15)	N(5)-C(1)-S(1)	108.2(3)
S(1)-O(1)-Tl(1)#1	135.99(17)		

2. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (1b)

Die Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$ZnBr] (**1b**) wurde freundlicherweise von Dr. G. Rheinwald am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, durchgeführt. Die im Folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Tabelle 17. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1b**.

Summenformel	$C_{48}H_{74}Br_2N_{12}O_7S_2Zn_2$
Molmasse	1285.87 gmol^{-1}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
a	20.2171(3) Å
b	15.6790(2) Å
c	21.0561(3) Å
β	115.8650(10)°
Dichte (berechnet)	1.422 gcm^{-3}
Kristallform	Block
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße	0.45 x 0.4 x 0.25 mm^3
Zellvolumen	6005.83(15) Å^3
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
MoKα-Strahlung	0.71073 Å
Messtemperatur	173(2) K
Messbereich 2Θ	1.12 bis 30.46°

Indexbereiche	-28<=h<=16, -21<=k<=20, -28<=l<=28
Gemessene Reflexe	46966
Symmetrieunabhängige Reflexe	16305
Beobachtete Reflexe ($I>2\sigma_I$)	10093
Anzahl der Parameter	925
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0978, 0.0957
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0445, 0.0787
Restelektronendichte	0.519 / -0.492 $eÅ^{-3}$
Goodness-of-fit	1.007

Tabelle 18. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) von **1b**.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4813(1)	6744(1)	1519(1)	24(1)
Br(1)	5744(1)	5822(1)	1654(1)	32(1)
S(1)	3512(1)	6556(1)	1910(1)	28(1)
O(1)	4166(1)	6171(1)	1899(1)	33(1)
O(2)	3603(1)	6720(2)	2609(1)	44(1)
O(3)	2843(1)	6155(1)	1427(1)	38(1)
N(1)	3911(1)	7146(2)	641(1)	25(1)
N(2)	3368(1)	7506(2)	779(1)	25(1)
N(3)	4817(1)	7842(2)	2018(1)	23(1)
N(4)	4138(1)	8123(2)	1922(1)	24(1)
N(5)	2679(1)	8876(2)	1122(1)	33(1)
N(6)	2843(1)	8106(2)	1475(1)	27(1)

C(1)	2735(2)	7566(2)	176(2)	30(1)
C(2)	2870(2)	7276(2)	-360(2)	34(1)
C(3)	3606(2)	7021(2)	-59(2)	30(1)
C(4)	4023(2)	6623(3)	-420(2)	50(1)
C(5)	3573(4)	6731(5)	-1228(2)	81(2)
C(6)	4096(4)	5661(3)	-258(3)	71(2)
C(7)	4781(3)	7042(5)	-167(3)	73(2)
C(8)	4209(2)	8838(2)	2305(2)	32(1)
C(9)	4939(2)	9033(2)	2641(2)	34(1)
C(10)	5308(2)	8404(2)	2451(1)	24(1)
C(11)	6124(2)	8316(2)	2675(2)	28(1)
C(12)	6268(2)	8275(2)	2022(2)	36(1)
C(13)	6416(2)	7513(2)	3125(2)	39(1)
C(14)	6523(2)	9092(2)	3114(2)	40(1)
C(15)	2347(2)	7907(2)	1727(2)	30(1)
C(16)	1851(2)	8551(2)	1527(2)	32(1)
C(17)	2073(2)	9141(2)	1153(2)	30(1)
C(18)	1709(2)	9971(2)	803(2)	39(1)
C(19)	2264(3)	10704(3)	1161(5)	95(2)
C(20)	1034(3)	10141(4)	918(4)	77(2)
C(21)	1487(5)	9913(5)	25(3)	95(2)
C(22)	3464(2)	7639(2)	1504(2)	25(1)
Zn(2)	10632(1)	3535(1)	1850(1)	27(1)
Br(2)	11541(1)	2576(1)	2023(1)	44(1)
S(2)	9319(1)	3478(1)	2240(1)	30(1)

O(4)	9930(1)	3013(1)	2197(1)	34(1)
O(5)	9494(1)	3802(1)	2931(1)	38(1)
O(6)	8629(1)	3045(1)	1877(1)	41(1)
N(7)	9773(1)	3888(2)	915(1)	26(1)
N(8)	9178(1)	4184(2)	1002(1)	27(1)
N(9)	10593(1)	4696(2)	2254(1)	26(1)
N(10)	9893(1)	4986(2)	2072(1)	26(1)
N(11)	8445(2)	5633(2)	1134(1)	35(1)
N(12)	8600(1)	4937(2)	1573(1)	30(1)
C(23)	8559(2)	4134(2)	381(2)	33(1)
C(24)	8756(2)	3826(2)	-112(2)	34(1)
C(25)	9517(2)	3686(2)	229(2)	27(1)
C(26)	10008(2)	3377(2)	-91(2)	32(1)
C(27)	9633(3)	3551(3)	-889(2)	50(1)
C(28)	10125(2)	2409(2)	24(2)	45(1)
C(29)	10747(2)	3847(3)	237(2)	44(1)
C(30)	9918(2)	5742(2)	2396(2)	33(1)
C(31)	10638(2)	5955(2)	2769(2)	34(1)
C(32)	11050(2)	5300(2)	2674(2)	28(1)
C(33)	11880(2)	5219(2)	2966(2)	33(1)
C(34)	12081(2)	5134(3)	2350(2)	46(1)
C(35)	12155(2)	4448(2)	3451(2)	44(1)
C(36)	12240(2)	6028(3)	3386(3)	55(1)
C(37)	8146(2)	4903(2)	1899(2)	35(1)
C(38)	7684(2)	5577(2)	1650(2)	41(1)

C(39)	7885(2)	6015(2)	1178(2)	33(1)
C(40)	7543(2)	6795(2)	734(2)	47(1)
C(41)	7030(2)	7236(3)	969(2)	45(1)
C(42)	7163(5)	6519(5)	-21(3)	107(3)
C(43)	8172(3)	7439(3)	825(4)	81(2)
C(44)	9237(2)	4452(2)	1690(2)	28(1)
O(7)	4746(5)	9576(4)	772(4)	195(3)
C(45)	5066(5)	10361(6)	1126(5)	140(3)
C(46)	4463(8)	10925(8)	1021(8)	195(5)
C(47)	3932(8)	10669(11)	386(9)	211(5)
C(48)	3999(6)	9789(9)	313(7)	192(5)

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen von **1b**.

Zn(1)-N(3)	2.014(2)	Zn(2)-N(9)	2.025(2)
Zn(1)-O(1)	2.017(2)	Zn(2)-O(4)	2.032(2)
Zn(1)-N(1)	2.048(2)	Zn(2)-N(7)	2.054(2)
Zn(1)-Br(1)	2.2905(4)	Zn(2)-Br(2)	2.2778(5)
S(1)-O(2)	1.426(2)	S(2)-O(5)	1.431(2)
S(1)-O(3)	1.435(2)	S(2)-O(6)	1.437(2)
S(1)-O(1)	1.463(2)	S(2)-O(4)	1.470(2)
S(1)-C(22)	1.885(3)	S(2)-C(44)	1.880(3)
N(1)-N(2)	1.374(3)	N(7)-N(8)	1.374(3)
N(2)-C(22)	1.467(4)	N(8)-C(44)	1.463(4)
N(3)-N(4)	1.371(3)	N(9)-N(10)	1.373(3)

N(4)-C(22)	1.470(4)	N(10)-C(44)	1.474(4)
N(5)-N(6)	1.381(3)	N(11)-N(12)	1.375(3)
N(6)-C(22)	1.432(4)	N(12)-C(44)	1.422(4)

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungswinkel von **1b**.

N(3)-Zn(1)-O(1)	91.73(9)	N(9)-Zn(2)-O(4)	92.89(9)
N(3)-Zn(1)-N(1)	90.42(9)	N(9)-Zn(2)-N(7)	89.39(10)
O(1)-Zn(1)-N(1)	91.13(9)	O(4)-Zn(2)-N(7)	91.25(9)
N(3)-Zn(1)-Br(1)	131.13(7)	N(9)-Zn(2)-Br(2)	134.66(7)
O(1)-Zn(1)-Br(1)	108.04(6)	O(4)-Zn(2)-Br(2)	108.55(6)
N(1)-Zn(1)-Br(1)	131.74(7)	N(7)-Zn(2)-Br(2)	128.08(7)
O(2)-S(1)-O(3)	117.88(14)	O(5)-S(2)-O(6)	117.37(14)
O(2)-S(1)-O(1)	112.35(13)	O(5)-S(2)-O(4)	113.41(13)
O(3)-S(1)-O(1)	112.81(14)	O(6)-S(2)-O(4)	112.25(14)
O(2)-S(1)-C(22)	105.27(14)	O(5)-S(2)-C(44)	104.76(13)
O(3)-S(1)-C(22)	103.17(13)	O(6)-S(2)-C(44)	104.63(13)
O(1)-S(1)-C(22)	103.48(12)	O(4)-S(2)-C(44)	102.50(12)
S(1)-O(1)-Zn(1)	124.66(12)	S(2)-O(4)-Zn(2)	123.98(12)
N(2)-N(1)-Zn(1)	114.49(17)	N(8)-N(7)-Zn(2)	112.73(17)
N(1)-N(2)-C(22)	121.5(2)	N(7)-N(8)-C(44)	122.1(2)
N(4)-N(3)-Zn(1)	114.99(17)	N(10)-N(9)-Zn(2)	113.85(17)
N(3)-N(4)-C(22)	121.9(2)	N(9)-N(10)-C(44)	122.5(2)
N(5)-N(6)-C(22)	118.0(2)	N(11)-N(12)-C(44)	117.7(2)
N(6)-C(22)-N(2)	108.2(2)	N(12)-C(44)-N(8)	107.9(2)

N(6)-C(22)-N(4)	109.1(2)	N(12)-C(44)-N(10)	108.8(2)
N(2)-C(22)-N(4)	111.4(2)	N(8)-C(44)-N(10)	111.6(2)
N(6)-C(22)-S(1)	110.50(19)	N(12)-C(44)-S(2)	111.8(2)
N(2)-C(22)-S(1)	107.52(19)	N(8)-C(44)-S(2)	108.89(19)
N(4)-C(22)-S(1)	110.06(19)	N(10)-C(44)-S(2)	107.94(19)

3. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (3b)

Die Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$Zn(μ-OAc)(μ-OH)ZnTpms$^{t\text{-Bu}}$] (**3b**) wurde freundlicherweise von Prof. Dr. W. Frank, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die im Folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Tabelle 21. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3b**.

Summenformel	$C_{50}H_{79}N_{12}O_{10}S_2Zn_2$
Molmasse	1203.11
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge (MoKα)	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a
a	30.245(2) Å
b	11.0222(5) Å
c	38.801(3) Å
β	98.508(10)°
Zellvolumen	12792.6(14) Å^3
Z	8
Dichte (berechnet)	1.249 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.874 mm^{-1}
F(000)	5080
Kristallgröße	0.72 x 0.33 x 0.28 mm^3
Messbereich Θ	1.85 bis 25.00°

Index Bereiche	-35<=h<=35, -13<=k<=13, -46<=l<=46
Gemessene Reflexe	81477
Unabhängige Reflexe	11243 [R(int) = 0.1680]
Vollständigkeit zu Θ = 25.00°	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Verwendete Daten	11243
Beschränkungen	0
Parameter	706
Goodness-of-fit on F^2	0.735
R Indizes [I>2σ (I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0678
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1476, wR2 = 0.0746
Max./min. Elektronendichte	0.326 / -0.246 $eÅ^{-3}$

Tabelle 22. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) von **3b**.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5040(1)	4088(1)	-1276(1)	62(1)
Zn(2)	5771(1)	5400(1)	-1750(1)	69(1)
S(1)	5255(1)	2092(1)	-632(1)	70(1)
S(2)	6313(1)	3868(2)	-2222(1)	75(1)
O(1)	5624(1)	4741(3)	-1320(1)	65(1)
O(2)	4718(1)	4854(3)	-1718(1)	72(1)
O(3)	5197(1)	6004(4)	-1972(1)	85(1)
O(4)	5444(1)	3006(3)	-840(1)	73(1)

O(5)	5287(1)	875(3)	-752(1)	82(1)
O(6)	5374(1)	2272(3)	-262(1)	88(1)
O(7)	5878(1)	4181(3)	-2110(1)	75(1)
O(8)	6359(1)	2590(4)	-2265(1)	95(1)
O(9)	6430(1)	4629(4)	-2495(1)	99(1)
O(10)	8203(2)	6241(8)	-1672(3)	212(4)
N(1)	4459(1)	2152(4)	-1082(1)	64(1)
N(2)	4703(1)	2458(4)	-1349(1)	61(1)
N(3)	4579(1)	3752(4)	-650(1)	60(1)
N(4)	4707(1)	4665(4)	-861(1)	61(1)
N(5)	4393(2)	1794(4)	-493(1)	71(1)
N(6)	3944(2)	2054(4)	-488(1)	85(1)
N(7)	6748(2)	5588(4)	-1793(1)	66(1)
N(8)	6376(1)	6255(4)	-1736(1)	67(1)
N(9)	6585(1)	3806(4)	-1513(1)	64(1)
N(10)	6744(1)	4382(4)	-1202(1)	71(1)
N(11)	7156(1)	3792(4)	-1873(1)	70(1)
N(12)	7366(2)	3009(4)	-1633(1)	79(1)
C(1)	4812(2)	5676(5)	-1934(1)	68(2)
C(2)	4415(2)	6214(5)	-2161(1)	102(2)
C(3)	4641(2)	2476(5)	-719(1)	61(1)
C(4)	4555(2)	1700(5)	-1613(1)	64(1)
C(5)	4228(2)	926(5)	-1518(1)	91(2)
C(6)	4185(2)	1220(5)	-1186(2)	89(2)
C(7)	4761(2)	1620(5)	-1946(1)	69(2)

C(8)	5233(2)	2115(5)	-1893(1)	96(2)
C(9)	4772(2)	279(5)	-2053(1)	95(2)
C(10)	4468(2)	2310(5)	-2240(1)	107(2)
C(11)	4675(2)	5697(5)	-686(1)	63(1)
C(12)	4540(2)	5454(5)	-364(1)	75(2)
C(13)	4485(2)	4245(6)	-348(1)	74(2)
C(14)	4776(2)	6956(5)	-811(1)	78(2)
C(15)	5239(3)	7309(6)	-629(2)	162(3)
C(16)	4434(3)	7850(5)	-700(2)	145(3)
C(17)	4767(2)	7061(5)	-1197(1)	100(2)
C(18)	3809(2)	1227(6)	-278(2)	87(2)
C(19)	4157(3)	440(6)	-155(1)	97(2)
C(20)	4517(2)	824(5)	-295(1)	85(2)
C(21)	3339(3)	1231(7)	-202(2)	119(2)
C(22)	3352(3)	1398(10)	183(2)	265(6)
C(23)	3137(3)	38(9)	-263(3)	241(5)
C(24)	3077(3)	2202(11)	-359(3)	321(9)
C(25)	6720(2)	4268(5)	-1831(1)	62(1)
C(26)	6539(2)	7374(5)	-1658(1)	78(2)
C(27)	6999(2)	7393(6)	-1661(2)	102(2)
C(28)	7122(2)	6268(6)	-1739(1)	88(2)
C(29)	6251(2)	8401(6)	-1576(2)	97(2)
C(30)	5805(3)	8036(7)	-1500(3)	242(6)
C(31)	6169(3)	9270(8)	-1876(2)	224(5)
C(32)	6485(3)	9142(8)	-1289(2)	235(5)

C(33)	6658(2)	3621(6)	-954(2)	79(2)
C(34)	6460(2)	2556(5)	-1100(2)	82(2)
C(35)	6427(2)	2679(5)	-1447(2)	74(2)
C(36)	6792(3)	3984(8)	-573(2)	115(2)
C(37)	6822(5)	2908(9)	-352(2)	334(10)
C(38)	6415(3)	4637(10)	-457(2)	233(5)
C(39)	7187(3)	4754(9)	-515(2)	234(6)
C(40)	7728(2)	2623(6)	-1760(2)	87(2)
C(41)	7748(2)	3169(6)	-2086(2)	95(2)
C(42)	7382(2)	3902(5)	-2150(1)	88(2)
C(43)	8038(2)	1713(7)	-1568(2)	118(2)
C(44)	7923(2)	436(7)	-1729(2)	180(3)
C(45)	8521(2)	1993(7)	-1616(2)	159(3)
C(46)	8011(3)	1757(9)	-1184(2)	244(6)
C(47)	8248(5)	5670(20)	-1177(5)	363(13)
C(48)	8512(5)	5580(20)	-1357(10)	510(30)
C(49)	8356(5)	6506(14)	-1956(5)	272(10)
C(50)	8105(5)	7041(15)	-2249(3)	297(8)

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen von **3b**.

Zn(1)-O(1)	1.938(3)	S(2)-C(25)	1.861(5)
Zn(1)-O(2)	2.029(3)	O(2)-C(1)	1.293(5)
Zn(1)-N(2)	2.064(4)	O(3)-C(1)	1.249(6)
Zn(1)-N(4)	2.116(4)	N(1)-N(2)	1.397(4)

Zn(1)-O(4)	2.273(3)	N(1)-C(3)	1.478(5)
Zn(2)-O(1)	1.930(3)	N(3)-N(4)	1.389(5)
Zn(2)-O(3)	1.939(3)	N(3)-C(3)	1.449(5)
Zn(2)-O(7)	2.002(3)	N(5)-N(6)	1.391(5)
Zn(2)-N(8)	2.053(4)	N(5)-C(3)	1.445(5)
S(1)-O(5)	1.428(3)	N(7)-N(8)	1.389(5)
S(1)-O(6)	1.442(3)	N(7)-C(25)	1.463(6)
S(1)-O(4)	1.458(3)	N(9)-N(10)	1.384(4)
S(1)-C(3)	1.888(5)	N(9)-C(25)	1.448(5)
S(2)-O(8)	1.428(4)	N(11)-N(12)	1.358(5)
S(2)-O(9)	1.437(3)	N(11)-C(25)	1.450(5)
S(2)-O(7)	1.482(3)	C(1)-C(2)	1.502(6)

Tabelle 24. Ausgewählte Bindungswinkel von **3b**.

O(1)-Zn(1)-O(2)	95.74(12)	C(1)-O(2)-Zn(1)	135.6(3)
O(1)-Zn(1)-N(2)	138.49(14)	C(1)-O(3)-Zn(2)	129.6(3)
O(2)-Zn(1)-N(2)	94.64(14)	S(1)-O(4)-Zn(1)	124.16(18)
O(1)-Zn(1)-N(4)	119.83(14)	S(2)-O(7)-Zn(2)	127.07(19)
O(2)-Zn(1)-N(4)	107.16(13)	N(2)-N(1)-C(3)	118.9(4)
N(2)-Zn(1)-N(4)	94.90(16)	N(1)-N(2)-Zn(1)	114.4(3)
O(1)-Zn(1)-O(4)	82.19(11)	N(4)-N(3)-C(3)	122.6(4)
O(2)-Zn(1)-O(4)	170.55(12)	N(3)-N(4)-Zn(1)	115.9(3)
N(2)-Zn(1)-O(4)	81.13(13)	N(6)-N(5)-C(3)	119.6(4)
N(4)-Zn(1)-O(4)	81.72(13)	N(8)-N(7)-C(25)	120.4(4)

O(1)-Zn(2)-O(3)	101.98(13)	N(7)-N(8)-Zn(2)	119.6(3)
O(1)-Zn(2)-O(7)	115.72(13)	N(10)-N(9)-C(25)	118.4(4)
O(3)-Zn(2)-O(7)	98.45(14)	N(12)-N(11)-C(25)	119.6(4)
O(1)-Zn(2)-N(8)	118.04(13)	O(3)-C(1)-O(2)	125.4(5)
O(3)-Zn(2)-N(8)	126.15(16)	O(3)-C(1)-C(2)	119.6(5)
O(7)-Zn(2)-N(8)	95.11(15)	O(2)-C(1)-C(2)	114.9(5)
O(5)-S(1)-O(6)	115.8(2)	N(5)-C(3)-N(3)	107.4(4)
O(5)-S(1)-O(4)	114.7(2)	N(5)-C(3)-N(1)	107.5(4)
O(6)-S(1)-O(4)	113.2(2)	N(3)-C(3)-N(1)	111.8(4)
O(5)-S(1)-C(3)	105.2(2)	N(5)-C(3)-S(1)	111.0(4)
O(6)-S(1)-C(3)	104.0(2)	N(3)-C(3)-S(1)	109.5(3)
O(4)-S(1)-C(3)	101.7(2)	N(1)-C(3)-S(1)	109.5(3)
O(8)-S(2)-O(9)	116.7(2)	N(9)-C(25)-N(11)	110.2(4)
O(8)-S(2)-O(7)	111.8(2)	N(9)-C(25)-N(7)	106.5(4)
O(9)-S(2)-O(7)	113.8(2)	N(11)-C(25)-N(7)	109.4(4)
O(8)-S(2)-C(25)	105.4(2)	N(9)-C(25)-S(2)	111.9(3)
O(9)-S(2)-C(25)	104.9(2)	N(11)-C(25)-S(2)	109.0(3)
O(7)-S(2)-C(25)	102.5(2)	N(7)-C(25)-S(2)	109.8(3)
Zn(2)-O(1)-Zn(1)	123.12(14)		

4. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] (6a)

Die Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$NiCl] **6a** wurde freundlicherweise von Prof. Dr. W. Frank, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die im Folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Tabelle 25. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **6a**.

Summenformel	$C_{22}H_{33}ClN_6NiO_3S$
Molmasse	555.76 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge (MoKα)	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a	9.775(2) Å
b	17.935(4) Å
c	15.186(3) Å
β	95.67(3)°
Zellvolumen	2649.3(9) Å^3
Z	4
Dichte (berechnet)	1.393 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.946 mm^{-1}
F(000)	1168
Kristallgröße	0.51 x 0.34 x 0.33 mm^3
Messbereich Θ	2.27 bis 27.50°

Index Bereiche	-12<=h<=12, -23<=k<=23, -19<=l<=19
Gemessene Reflexe	33151
Unabhängige Reflexe	6031 [R(int) = 0.0283]
Vollständigkeit zu Θ = 27.50°	98.7 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Verwendete Daten	6031
Beschränkungen	0
Parameter	317
Goodness-of-fit on F^2	1.024
R Indizes [I>2σ (I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0938
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0955
Extinktionskoeffizient	0.0010(4)
Max./min. Elektronendichte	0.391 / -0.349 $eÅ^{-3}$

Tabelle 26. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) von **6a**.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1157(1)	2304(1)	5580(1)	37(1)
Cl(1)	755(1)	2948(1)	6739(1)	65(1)
S(1)	2177(1)	821(1)	2991(1)	52(1)
O(1)	1526(2)	1244(1)	2261(1)	62(1)
O(2)	1532(2)	117(1)	3151(1)	69(1)
O(3)	3663(2)	823(1)	3084(1)	65(1)
N(1)	2391(1)	1043(1)	4807(1)	41(1)

N(2)	2282(1)	1365(1)	5621(1)	39(1)
N(3)	272(1)	1456(1)	4021(1)	41(1)
N(4)	-258(1)	1826(1)	4707(1)	39(1)
N(5)	2344(1)	2155(1)	3930(1)	39(1)
N(6)	2152(1)	2681(1)	4571(1)	38(1)
C(1)	1766(2)	1404(1)	3999(1)	38(1)
C(2)	2977(2)	919(1)	6220(1)	43(1)
C(3)	3544(2)	319(1)	5788(1)	53(1)
C(4)	3154(2)	409(1)	4906(1)	53(1)
C(5)	3079(2)	1053(1)	7209(1)	54(1)
C(6)	3844(2)	1794(1)	7428(2)	68(1)
C(7)	1626(2)	1065(1)	7524(2)	70(1)
C(8)	3885(3)	405(2)	7684(2)	91(1)
C(9)	-1644(2)	1809(1)	4528(1)	41(1)
C(10)	-1980(2)	1440(1)	3725(1)	52(1)
C(11)	-771(2)	1226(1)	3419(1)	51(1)
C(12)	-2620(2)	2146(1)	5141(1)	49(1)
C(13)	-2429(2)	2997(1)	5187(2)	64(1)
C(14)	-2357(2)	1802(1)	6059(1)	62(1)
C(15)	-4117(2)	1968(2)	4766(2)	84(1)
C(16)	2702(2)	3318(1)	4299(1)	42(1)
C(17)	3230(2)	3198(1)	3488(1)	52(1)
C(18)	2992(2)	2468(1)	3272(1)	48(1)
C(19)	2736(2)	4039(1)	4825(1)	50(1)
C(20)	3400(3)	4654(1)	4297(2)	90(1)

C(21)	1268(2)	4284(1)	4979(2)	73(1)
C(22)	3608(2)	3931(1)	5717(1)	57(1)

Tabelle 27. Ausgewählte Bindungslängen von **6a**.

Ni(1)-N(2)	2.0088(13)	S(1)-C(1)	1.9283(15)
Ni(1)-N(6)	2.0105(14)	N(1)-N(2)	1.3769(18)
Ni(1)-N(4)	2.0105(13)	N(1)-C(1)	1.468(2)
Ni(1)-Cl(1)	2.1746(6)	N(3)-N(4)	1.3774(18)
S(1)-O(1)	1.4380(15)	N(3)-C(1)	1.4680(19)
S(1)-O(2)	1.4433(16)	N(5)-N(6)	1.3812(18)
S(1)-O(3)	1.4452(15)	N(5)-C(1)	1.468(2)

Tabelle 28. Ausgewählte Bindungswinkel von **6a**.

N(2)-Ni(1)-N(6)	90.06(5)	N(2)-N(1)-C(1)	120.16(12)
N(2)-Ni(1)-N(4)	90.12(5)	N(1)-N(2)-Ni(1)	114.49(9)
N(6)-Ni(1)-N(4)	89.66(5)	N(4)-N(3)-C(1)	119.82(12)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	124.24(4)	N(3)-N(4)-Ni(1)	114.71(9)
N(6)-Ni(1)-Cl(1)	125.30(4)	N(6)-N(5)-C(1)	119.77(12)
N(4)-Ni(1)-Cl(1)	126.35(4)	N(5)-N(6)-Ni(1)	114.63(9)
O(1)-S(1)-O(2)	115.04(10)	N(3)-C(1)-N(1)	109.95(12)
O(1)-S(1)-O(3)	115.98(9)	N(3)-C(1)-N(5)	109.50(12)
O(2)-S(1)-O(3)	115.92(9)	N(1)-C(1)-N(5)	109.50(12)
O(1)-S(1)-C(1)	102.44(8)	N(3)-C(1)-S(1)	109.80(10)
O(2)-S(1)-C(1)	102.26(8)	N(1)-C(1)-S(1)	108.82(10)

O(3)-S(1)-C(1)	101.96(8)	N(5)-C(1)-S(1)	109.25(10)
C(4)-N(1)-C(1)	129.80(13)		

5. Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (7a)

Die Kristallstrukturanalyse von [Tpms$^{t\text{-Bu}}$CoCl(Hpz$^{t\text{-Bu}}$)] (**7a**) wurde freundlicherweise von Dr. G. Reiß, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die im Folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Tabelle 29. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **7a**.

Summenformel	$C_{33}H_{52}ClCoN_8O_4S$
Molmasse	751.27
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge (MoKα)	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a	12.010(2) Å
b	19.330(4) Å
c	16.920(3) Å
β	90.50(3) °
Zellvolumen	3927.9(13) Å^3
Z	4
Dichte (berechnet)	1.270 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.603 mm^{-1}
F(000)	1592
Kristallgröße	0.3 x 0.25 x 0.2 mm^3
Messbereich Θ	2.00 bis 25.01

Index Bereiche	-14<=h<=14, -22<=k<=22, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	43565
Unabhängige Reflexe	6925 [R(int) = 0.0684]
Vollständigkeit zu Θ = 25.01°	100 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Verwendete Daten	6925
Beschränkungen	0
Parameter	481
Goodness-of-fit on F^2	1.165
R Indizes [I>2σ (I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1091
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1121
Max./min. Elektronendichte	0.476 / -0.213 eÅ $^{-3}$

Tabelle 30. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 x 10^3) von **7a**.

	x	y	z	U(eq)
Co	7238(1)	1577(1)	7059(1)	52(1)
S	4652(1)	1950(1)	6351(1)	61(1)
Cl	8703(1)	1065(1)	7688(1)	68(1)
C(1)	4666(3)	1166(2)	7007(2)	48(1)
O(1)	5816(2)	2154(1)	6355(2)	67(1)
O(2)	3941(2)	2430(1)	6746(2)	88(1)
O(3)	4265(2)	1691(2)	5612(2)	80(1)
N(11)	6038(2)	1674(1)	7943(2)	51(1)
N(12)	5033(2)	1360(1)	7797(2)	52(1)

C(13)	4375(4)	1414(2)	8441(3)	81(1)
C(14)	4947(4)	1746(2)	9006(3)	84(1)
C(15)	5984(3)	1907(2)	8691(2)	59(1)
C(16)	6894(4)	2283(2)	9126(2)	72(1)
C(17)	7618(4)	2712(2)	8563(3)	89(1)
C(18)	7597(5)	1748(3)	9561(3)	106(2)
C(19)	6367(5)	2769(3)	9733(3)	115(2)
N(21)	6483(2)	779(1)	6461(2)	47(1)
N(22)	5384(2)	645(1)	6635(2)	47(1)
C(23)	5046(3)	75(2)	6235(2)	59(1)
C(24)	5932(3)	-171(2)	5818(2)	61(1)
C(25)	6812(3)	274(2)	5966(2)	49(1)
C(26)	7977(3)	204(2)	5620(2)	58(1)
C(27)	7892(4)	-109(3)	4791(2)	89(1)
C(28)	8570(3)	898(2)	5554(3)	75(1)
C(29)	8639(3)	-283(2)	6151(3)	78(1)
N(31)	3446(2)	267(1)	7502(2)	57(1)
N(32)	3561(2)	875(1)	7083(2)	51(1)
C(33)	2558(3)	1159(2)	6920(2)	56(1)
C(34)	1780(3)	723(2)	7219(2)	62(1)
C(35)	2358(3)	178(2)	7575(2)	53(1)
C(36)	1872(3)	-447(2)	7990(2)	64(1)
C(37)	2788(4)	-937(2)	8254(3)	89(1)
C(38)	1095(4)	-821(2)	7441(3)	104(2)
C(39)	1220(4)	-199(3)	8721(3)	108(2)

N(41)	7603(3)	3012(2)	6435(2)	66(1)
N(42)	8080(3)	2398(2)	6608(2)	64(1)
C(43)	9178(4)	2530(2)	6623(3)	78(1)
C(44)	9397(3)	3214(2)	6441(3)	81(1)
C(45)	8365(3)	3530(2)	6332(2)	62(1)
C(46)	8056(4)	4263(2)	6157(3)	72(1)
C(47)	8620(6)	4487(3)	5404(4)	140(3)
C(48)	6827(4)	4351(3)	6115(4)	120(2)
C(49)	8528(5)	4708(3)	6805(4)	126(2)
C(2T)	1440(14)	3143(6)	9018(8)	242(6)
O(1T)	1945(7)	2001(4)	9351(5)	228(3)
C(1T)	2250(9)	2659(6)	9297(10)	274(8)
C(3T)	944(17)	2630(11)	8556(12)	375(14)
C(4T)	870(9)	2049(9)	9040(11)	285(8)

Tabelle 31. Ausgewählte Bindungslängen von **7a**.

Co-N(42)	2.035(3)	S-C(1)	1.879(3)
Co-N(21)	2.051(3)	C(1)-N(32)	1.448(4)
Co-N(11)	2.094(3)	C(1)-N(12)	1.454(4)
Co-Cl	2.2738(12)	C(1)-N(22)	1.471(4)
Co-O(1)	2.355(2)	N(11)-N(12)	1.372(4)
S-O(3)	1.421(3)	C(16)-C(17)	1.538(6)
S-O(2)	1.430(3)	N(41)-N(42)	1.348(4)
S-O(1)	1.453(2)		

Tabelle 32. Ausgewählte Bindungswinkel von **7a**.

N(42)-Co-N(21)	128.33(12)	O(1)-S-C(1)	102.28(14)
N(42)-Co-N(11)	123.07(11)	N(32)-C(1)-N(12)	106.8(3)
N(21)-Co-N(11)	96.63(10)	N(32)-C(1)-N(22)	108.3(3)
N(42)-Co-Cl	97.49(10)	N(12)-C(1)-N(22)	113.3(3)
N(21)-Co-Cl	103.89(8)	N(32)-C(1)-S	111.2(2)
N(11)-Co-Cl	103.88(8)	N(12)-C(1)-S	109.7(2)
N(42)-Co-O(1)	78.51(11)	N(22)-C(1)-S	107.6(2)
N(21)-Co-O(1)	77.94(10)	S-O(1)-Co	124.57(13)
N(11)-Co-O(1)	79.52(10)	C(15)-N(11)-Co	137.8(2)
Cl-Co-O(1)	175.81(7)	N(11)-N(12)-C(1)	122.6(3)
O(3)-S-O(2)	116.62(19)	N(22)-N(21)-Co	117.11(19)
O(3)-S-O(1)	113.99(18)	N(21)-N(22)-C(1)	121.9(2)
O(2)-S-O(1)	113.61(18)	N(31)-N(32)-C(1)	118.1(2)
O(3)-S-C(1)	103.67(16)	N(41)-N(42)-Co	123.8(2)
O(2)-S-C(1)	104.43(16)		

F Literaturverzeichnis

[1] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 7. Aufl., Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, 658-660.

[2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**, Kap. 12.

[3] D. Keilin, T. Mann, *Biochem. J.* **1940**, *34*, 1163-1176 zitiert nach: M. Kirchgeßner, B. R. Paulicks, H. P. Roth, *Dtsch. Apoth. Ztg*. **1991**, *131*, 1039-1047.

[4] R. Alsfasser, M. Ruf, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 703-710.

[5] K. D. Karlin, *Science* **1993**, *261*, 701-708.

[6] E. Kimura, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 443-491.

[7] E. Kimura, T. Koike, M. Shionoya, *Struct. Bond.* **1997**, *89*, 1-28.

[8] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842-1844; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980; c) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.

[9] a) S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507-1514; b) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419-533.

[10] a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737-757; b) N. Kitajima, M. Osawa, Y. Moro-oka, T. Hirano, M. Hirobe, T. Nagano, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1879-1880; c) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291-393.

[11] M. Ruf, K. Weiss, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 135-136.

[12] H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589-596.

[13] A. Kremer-Aach, W. Kläui, unveröffentlicht; H. Vahrenkamp, pers. Mitteilung.

[14] M. Berghahn, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1998**.

[15] W. Hückel, H. Bretschneider, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 2024-2026.

[16] D. L. Reger, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1-28.

[17] S. Juliá, J. M. del Mazo, L. Avila, J. Elguero, *Org. Prep. Proc. Int.* **1984**, *16*, 299-307.

[18] D. L. Reger, J. E. Collins, D. L. Jameson, R. K. Castellano, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 63-65.

[19] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507-1514.

[20] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1091-1101.

[21] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4098-4100.

[22] A. R. Katritzky, A. E. Abdel-Rahman, D. E. Leahy, O. A. Schwarz, *Tetrahedron* **1983**, 39, 4133-4142.

[23] P. K. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, R. M. Claramunt, C. Lopez, J. L. Lavandera, J. Elguero, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 341-344.

[24] D. L. Reger, C. T. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120-128.

[25] S. Uhlenbrock, B. A. Vaartstra, United States Patent, US 6,133,161; CA Nr.: 133:289972r.

[26] S. C. Lawrence, M. E. G. Skinner, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2001**, 705-706.

[27] D. Schramm, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**.

[28] E. E. Gilbert, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 549-589.

[29] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 107-216.

[30] M. Müller, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1285-1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1247-1249.

[31] R. G. J. Miller, *Infrared Structural Correlation Tables*, Heyden, London, **1969**, Bd. 7/8.

[32] A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, S. Trofimenko, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 19-22.

[33] C. Kimblin, W. E. Allen, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1813-1815.

[34] R. Han, A. Looney, K. McNeill, G. Parkin, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *49*, 105-121.

[35] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 2, 513.

[36] L. Que, *Nature Struct. Biol.* **2000**, *7*, 182-184.

[37] P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2281-2283.

[38] A. Beck, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521-527.

[39] M. A. Holmes, B. W. Matthews, *J. Mol. Biol.* **1982**, *160*, 623-639.

[40] H. Kurosawa, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 2, 749.

[41] A. Looney, R. Han, I. B. Gorell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, *Organometallics* **1995**, *14*, 274-288.

[42] A. Trösch, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 827-832.

[43] M. Ruf, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**.

[44] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Aufl., Wiley, New York **1997**, Bd. B, 59.

[45] R. Han, I. B. Gorell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 717-719.

[46] A. Kremer-Aach, W. Kläui, R. Bell, A. Strerath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1552-1563.

[47] N. V. Kaminskaia, C. He, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3365-3373.

[48] E. Hough, L. K. Hansen, B. Birkness, K. Jynge, S. Hansen, A. Hordvik, C. Little, E. Dodson, Z. Derewenda, *Nature* **1989**, *338*, 357-360.

[49] D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435-2458.

[50] S. Uhlenbrock, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1631-1632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1647-1648.

[51] P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wieghardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1451-1457.

[52] J. L. Vanhooke, M. M. Benning, F. M. Raushel, H. M. Holden, *Biochemistry* **1996**, *35*, 6020-6025.

[53] N. Niklas, O. Walter, R. Alsfasser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1723-1731.

[54] C. Tietze, J. Hermann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1095-1103.

[55] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 5, 534-594.

[56] B. Lenders, *Dissertation*, Universität Aachen, **1988**.

[57] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5114-5117.

[58] M. I. Bruce, A. P. P. Ostazewski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1124-1125.

[59] D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1996**, *15*, 2029-2032.

[60] C. E. Ruggiero, S. M. Carrier, W. E. Antholine, J. W. Whittaker, C. J. Cramer, W. B. J. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11285-11298.

[61] C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 711-718.

[62] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277-1291.

[63] D. M. Tellers, S. J. Skoog, R. G. Bergman, T. B. Gunnoe, W. D. Harman, *Organometallics* **2000**, *19*, 2428-2432.

[64] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 5, 1-347.

[65] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gryter, Berlin, **1995**, 690.

[66] K. Yoon, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8414-8418.

[67] I. B. Gorell, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2452-2456.

[68] T. Schönherr, persönliche Mitteilung.

[69] W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1415-1424.

[70] I. Bertini, C. Luchinat, *Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine), University Science Books, Mill Valley, **1995**, 37-69.

[71] Cambridge Structural Database, Version 5.22, Oktober 2001.

[72] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 7. Aufl., Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, 43-47.

[73] W. Frank, persönliche Mitteilung.

[74] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**, 465-466.

[75] *Organikum,* 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.

[76] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, 56.

[77] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90-92.

[78] H. J. Gysling, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 93-94.