

# **Biomimetische tripodale Stickstoff-Liganden**

**Neue Konzepte zur Wasserlöslichkeit von Liganden  
mit hydrophober Koordinationstasche.**

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Peter C. Kunz  
aus Düsseldorf

Düsseldorf  
2003

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

Referent: Prof. Dr. W. Kläui  
Korreferenten: Prof. Dr. C. Ganter  
Prof. Dr. G. Henkel

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Januar 2000 bis August 2003 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie 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 sowohl zahlreichen als auch freundlichen Diskussionen entstanden sind, bedanke ich mich herzlich.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. Ganter und Herrn Prof. Dr. G. Henkel, Universität Paderborn, für die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Weiterhin gilt mein Dank folgenden Personen: Den Herren Prof. Dr. W. Frank und Dr. G. Reiß, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Prof. Dr. A. Mewis für die *Diamond*-Abbildungen. Herrn Prof. Dr. M. Braun danke ich für anregende Diskussionen rund um den Themenbereich der Schutzgruppenchemie.

Bei allen Mitarbeitern des Institutes möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre bedanken; hier besonders Herrn D. Frunzke, Herrn Dr. W. Peters (NMR) und Frau D. Grunewald (Titrationsen).

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

- W. Kläui, M. Berghahn, P.C. Kunz, *Enzyme modelling and catalysis with ligands inspired by Trofimenko's scorpionates*, **2003**, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, US.
- P.C. Kunz, W. Kläui, *Auf dem Weg zu wasserlöslichen tripodalen Stickstoff-Liganden*, **2002**, Euregionale Aachen, Germany.
- P.C. Kunz, W. Kläui, *Novel Tripodal Nitrogen Ligands in CA Model Compounds: Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphanes and Metal Complexes*, **2001**, 10<sup>th</sup> ICBIC, Florenz, Italien.

Vorlesungen:

- *Zink-Enzyme und ihre Modellierung* im Rahmen der von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und Bergischen Universität Wuppertal veranstalteten Vortragsreihe „Homogene und Heterogene Katalyse im Dialog“, Sommersemester **2002**.

Publikationen:

- P. C. Kunz, G. J. Reiß, W. Frank, W. Kläui “*A novel water soluble tripodal imidazolyl ligand as model for the tris histidine motif of zinc enzymes: Nickel, cobalt and zinc complexes and a comparison to metal binding in carbonic anhydrase.*” *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 21, 3945-3951.

Meiner Familie



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Vertreter der ambidenten tripodalen tetradentaten  $N_3P$ -Donorliganden der Tris[2-organylimidazol-4(5)-yl]phosphan-Klasse (4-TIP<sup>R</sup>) dargestellt.

Durch Lithiierung von geschütztem 2-Organylimidazol und Umsetzung mit Phosphor(III)chlorid erhält man die Liganden 4-TIP<sup>R</sup>. Besonders gut wurde 4-TIP<sup>iPr</sup> **1** untersucht. **1** bildet mit vielen Übergangsmetallen stabile Komplexe. Die Kristallstrukturen der Chloro-Komplexe [(4-TIP<sup>iPr</sup>)MCl]Cl mit M = Co (**3a**), Ni (**4a**) und Zn (**6a**), sowie die der Nitrato-Komplexe [(4-TIP<sup>iPr</sup>)M(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> mit M = Co (**3c**), Ni (**4b**), Cu (**5b**) und [(4-TIP<sup>Ph</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> (**15**) konnten bestimmt werden. In allen diesen Verbindungen tritt der Ligand als facial koordinierender tripodaler  $N_3$ -Donorligand auf.

Im zentralen Interesse dieser Arbeit stehen Studien zur biomimetischen Chemie des Zink und dessen Sonden (Cobalt und Cadmium). So zeigt **6a** eine Koordination wie sie in dem aktiven Zentrum des Enzyms Carboanhydrase (CA) zu finden ist. Des Weiteren stellt **3c** ein gutes strukturelles Modell für Bicarbonat-beladene Co(II)-substituierte CA dar.

Variation der Substituenten in 2-Position liefert Liganden mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen. So konnten die Verbindungen 4-TIP<sup>iBu</sup> **8** und 4-TIP<sup>Ph</sup> **12** in ganz analoger Weise erhalten werden. Für 4-TIP **17** musste die Schutzgruppenstrategie modifiziert werden und die Reaktion zur Darstellung von 4-TIP<sup>Me</sup> **18** verlief nicht einheitlich.

Die Zink-Komplexe der Liganden **1** und **8** sind bei Esterhydrolysen in wässrigen Lösungen katalytisch aktiv. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Synthese der Verbindungen des Typs 4-TIP<sup>R</sup> erstmals hydrolysestabile tripodale Stickstoffliganden zugänglich gemacht worden sind, die eine hydrophobe Tasche ausbilden und ausreichende Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln zeigen.

## Liste der verwendeten Abkürzungen

$\eta$	Haptizität
CA	Carboanhydrase
Cys	Cystein
DEM	Diethoxymethyl
DMM	Dimethoxymethyl
EC	Enzymklasse
EI	electron impact
eq	Äquivalent
FAB	fast atom bombardement
His	Histidin
KZ	Koordinationszahl
im	Imidazolyl
MOM	Methoxymethyl
NBA	Nitrobenzylalkohol
NC-IUBMB	Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology
$P(\text{im}^{\text{R,R}'})_3$	Tris(1-R-4-R'-imidazol-2-yl)phosphan
pz	Pyrazolyl
thf	Tetrahydrofuran
4-TIP <sup>R</sup>	Tris[2-organylimidazol-4(5)-yl]phosphan, P(2-Rim) <sub>3</sub>
2-TIP <sup>R2</sup>	Tris(4,5-diorganylimidazol-2-yl)phosphan, P(4,5-R <sub>2</sub> im) <sub>3</sub>
Tp	[HB(pz) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
Tp <sup>R,R</sup>	[HB(3,5-R <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
Tpm	HC(pz) <sub>3</sub>
Tpm <sup>R</sup>	HC(3-Rpz) <sub>3</sub>

# Inhaltsverzeichnis

A.	EINLEITUNG .....	1
B.	TRIPODALE STICKSTOFFDONOR-LIGANDEN UND CA-MODELLE .....	8
1	Allgemeine Betrachtungen .....	8
2	Darstellung und Charakterisierung des tripodalen Liganden Tris[2-isopropylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>iPr</sup> ) ( <b>1</b> ) .....	11
2.1	Eigenschaften von 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	12
2.1.1	Spektroskopische Eigenschaften .....	12
2.1.2	Donoreigenschaften .....	13
2.1.3	Bestimmung der pK <sub>S</sub> -Werte von 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	14
2.2	Die Koordinationschemie des neuen Liganden 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	16
2.2.1	Einleitung .....	16
2.2.2	Komplexe des Kobalts .....	18
2.2.2.1	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )CoCl]Cl·MeOH·2.5H <sub>2</sub> O ( <b>3a</b> ·MeOH·2.5H <sub>2</sub> O) .....	21
2.2.2.2	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Co(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·2Et <sub>2</sub> O ( <b>3c</b> ·2Et <sub>2</sub> O). .....	23
2.2.3	Komplexe des Nickels .....	27
2.2.3.1	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )NiCl]Cl ( <b>4a</b> ) .....	31
2.2.3.2	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Ni(MeOH)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O·MeOH ( <b>4b</b> ·Et <sub>2</sub> O·MeOH) .....	31
2.2.4	Kupfer – flexibles Koordinationsverhalten und Koordinationspolymere .....	33
2.2.4.1	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Cu(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·3MeOH ( <b>5b</b> ·3MeOH) ...	37
2.2.4.2	Untersuchungen zur O <sub>2</sub> -Bindung .....	39
2.2.5	Komplexe des Zinks .....	41
2.2.5.1	Die Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )ZnCl]Cl·MeOH·2.5H <sub>2</sub> O ( <b>6a</b> ·MeOH·2.5H <sub>2</sub> O) .....	41
2.2.5.2	Untersuchungen zur Darstellung eines Zink-Hydroxo-Komplexes .....	44
2.2.6	Komplexe des Cadmiums .....	45
2.3	Zusammenfassung .....	47

3	Weitere Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan-Liganden.....	48
3.1	Darstellung von Tris[2- <i>tert</i> -butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>tBu</sup> ) ( <b>8</b> ) .....	48
3.2	Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>Ph</sup> ) ( <b>12</b> ).....	49
3.2.1	Kristallstruktur von [(4-TIP <sup>Ph</sup> )Co(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·2MeOH ( <b>15</b> ).....	51
3.3	Versuch der Darstellung von Tris[2-methylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>Me</sup> ) ( <b>17</b> ) .....	52
3.4	Darstellung von Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP) ( <b>18</b> ).....	53
4	Vergleich der UV/Vis-Spektren der Co(II)-Komplexe von 4-TIP <sup>tPr</sup> , 4-TIP <sup>Ph</sup> und 4-TIP <sup>tBu</sup> . .....	54
5	Diskussion .....	55
C.	HYDROLASE- UND LYASEAKTIVITÄT DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE ....	56
1	Einleitung .....	56
1.1	Zinkenzyme: Lyasen und Hydrolasen.....	57
2	Hydrolyse von <i>p</i> -Nitrophenylestern.....	58
3	Diskussion .....	63
D.	SCHLUSSBETRACHTUNG .....	64
E.	ANHANG .....	66
1	Einleitung .....	66
2	Derivatisierung von Tris(pyrazolyl)methanen .....	68
2.1	Darstellung und Reaktionen der Tris(pyrazolyl)essigsäureester.....	70
2.2	Darstellung und Reaktionen der Tris(pyrazolyl)propanole <b>24a</b> und <b>24b</b> .....	71
2.3	Weitere Tris(pyrazolyl)methan-Derivate .....	73
3	Darstellung der membrängängigen Liganden <b>26a</b> und <b>26b</b> .....	78
4	Fluoreszenzeigenschaften.....	80
4.1	Fluoreszenzmessungen an dem System Tpm <sup>tBu</sup> -Di-4-ASPy ( <b>26a</b> ).....	80
5	Hydrolysestabilität von Tpm <sup>tBu</sup> -Di-4-ASPy in vesikulärer Phase .....	83
6	Diskussion .....	84
F.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	85
1	Allgemeines.....	85
2	Darstellung von Tris[2-isopropylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>iPr</sup> ) ( <b>1</b> ).....	87

2.1	Darstellung von 1-Dimethoxymethyl-2-isopropylimidazol ( <b>1a</b> ) .....	87
2.2	Darstellung von 1-Diethoxymethyl-2-isopropylimidazol ( <b>1b</b> ) .....	87
2.3	Kobaltkomplexe mit 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	89
2.3.1	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )CoCl]Cl·MeOH·½Et <sub>2</sub> O ( <b>3a</b> ).....	89
2.3.2	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )CoBr]Br·MeOH ( <b>3b</b> ).....	90
2.3.3	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Co(NO <sub>3</sub> )(MeOH)]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>3c</b> ).....	90
2.3.4	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )Co(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·MeOH·H <sub>2</sub> O ( <b>3d</b> ).....	91
2.4	Nickelkomplexe mit 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	91
2.4.1	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )NiCl]Cl·MeOH ( <b>4a</b> ) .....	91
2.4.2	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Ni(NO <sub>3</sub> )(MeOH)]NO <sub>3</sub> ·4MeOH ( <b>4b</b> ).....	92
2.5	Kupferkomplexe mit 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	93
2.5.1	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )CuCl <sub>2</sub> ·MeOH ( <b>5a</b> ).....	93
2.5.2	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )Cu](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3MeOH ( <b>5b</b> ).....	93
2.6	Zinkkomplexe mit 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	94
2.6.1	Darstellung von [(4-TIP <sup>iPr</sup> )ZnCl]Cl·MeOH ( <b>6a</b> ).....	94
2.6.2	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>6b</b> ).....	94
2.6.3	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6c</b> ) .....	95
2.7	Weitere Metallkomplexe mit 4-TIP <sup>iPr</sup> .....	96
2.7.1	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )CrCl <sub>3</sub> ·4MeOH ( <b>7a</b> ) .....	96
2.7.2	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )Mn(CO) <sub>3</sub> (O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> )·CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>7b</b> ).....	97
2.7.3	Darstellung von (4-TIP <sup>iPr</sup> )Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O ( <b>7c</b> ).....	97
3	Darstellung von Tris[2- <i>tert.</i> -butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>tBu</sup> ) ( <b>8</b> ) .....	98
3.1	Darstellung von 1-Methoxymethyl-2- <i>tert.</i> -butylimidazol ( <b>8a</b> ).....	98
3.2	Darstellung von Tris(1-methoxymethyl-2- <i>tert.</i> -butylimidazol-5-yl)phosphan ( <b>9</b> ) .. .....	99
3.3	Darstellung von Tris[2- <i>tert.</i> -butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>tBu</sup> ) ( <b>8</b> ) ....	100
3.4	Kobaltkomplexe mit 4-TIP <sup>tBu</sup> .....	101
3.4.1	Darstellung von (4-TIP <sup>tBu</sup> )CoCl <sub>2</sub> ·MeOH ( <b>10</b> ).....	101
3.5	Zinkkomplexe mit 4-TIP <sup>tBu</sup> .....	101
3.5.1	Darstellung von (4-TIP <sup>tBu</sup> )ZnCl <sub>2</sub> ·MeOH ( <b>11</b> ) .....	101
4	Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP <sup>Ph</sup> ) ( <b>12</b> ).....	102
4.1	Darstellung von Tris(1-ethoxymethyl-2-phenylimidazol-5-yl)phosphan ( <b>13a</b> )	102
4.2	Darstellung von Tris(1-methoxymethyl-2-phenylimidazol-5-yl)phosphan ( <b>13b</b> ) ... .....	103
4.3	Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan ( <b>12</b> ) .....	104
4.4	Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphanoxid ( <b>14</b> ) .....	104

4.5	Kobaltkomplexe mit 4-TIP <sup>Ph</sup> .....	105
4.5.1	Darstellung von [(4-TIP <sup>Ph</sup> )Co(NO <sub>3</sub> )(MeOH)]NO <sub>3</sub> ·2MeOH ( <b>15</b> ).....	105
4.6	Zinkkomplexe mit 4-TIP <sup>Ph</sup> .....	105
4.6.1	Darstellung von (4-TIP <sup>Ph</sup> )Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>16</b> ).....	105
5	Versuch der Darstellung von Tris[2-methylimidazol-4(5)-yl]phosphan ( <b>17</b> ).....	106
6	Darstellung von Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP) ( <b>18</b> ).....	107
7	Carboxyalkylierung von (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CH.....	108
7.1	Tris(3- <i>t</i> -butylpyrazolyl)essigsäureethylester, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> Et ( <b>19a</b> ) .....	108
7.2	Tris(3- <i>t</i> -butylpyrazolyl)essigsäurebenzylester, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> bn ( <b>19b</b> ).....	109
7.3	Tris(3- <i>t</i> -butylpyrazolyl)essigsäureanilid, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CC(O)NHPh ( <b>20</b> ).....	109
8	Carboxyalkylierung von (pz <sup>Ph</sup> ) <sub>3</sub> CH.....	110
8.1	Tris(3-phenylpyrazolyl)essigsäureethylester, (pz <sup>Ph</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> Et ( <b>21a</b> ) .....	110
8.2	Tris(3-phenylpyrazolyl)essigsäurebenzylester, (pz <sup>Ph</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> bn ( <b>21b</b> ).....	111
9	Darstellung von Tris(3- <i>t</i> -butylpyrazolyl)methylphosphonsäuredimethylester, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CP(O)(OMe) <sub>2</sub> ( <b>22</b> ).....	111
10	Hydrogenolyse der Benzylester (pz <sup>R</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> Bn.....	112
10.1	Tris(3- <i>t</i> -butylpyrazolyl)essigsäure, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H ( <b>23</b> ) .....	112
11	Hydroxyethylierung von (pz <sup>R</sup> ) <sub>3</sub> CH .....	113
12	Tris-3,3,3-(3'- <i>t</i> -butylpyrazolyl)propanol, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH ( <b>24a</b> ).....	113
12.1	Tris-3,3,3-(3'-phenylpyrazolyl)propanol, (pz <sup>Ph</sup> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH ( <b>24b</b> ) .....	114
13	Veresterung von (pz <sup>R</sup> )C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH.....	114
13.1	Tris-3,3,3-(3'- <i>t</i> -butylpyrazolyl)-propylpalmitoylat, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> ( <b>25a</b> ) .....	115
13.2	Tris-3,3,3-(3'- <i>t</i> -butylpyrazolyl)propyllauroylat, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ( <b>25b</b> )... .....	115
13.3	Tris-3,3,3-(3'- <i>t</i> -butylpyrazolyl)-propyl- <i>p</i> -nitrobenzoat, (pz <sup>tBu</sup> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ( <b>25c</b> ) .....	116
14	Darstellung der membrangängigen Liganden .....	117
14.1	Darstellung von Tpm <sup>tBu</sup> -Di-4-ASPy ( <b>26a</b> ).....	117
14.2	Darstellung von Tpm <sup>Ph</sup> -Di-4-ASPy ( <b>26b</b> ).....	118





## A. Einleitung

Spricht man von Übergangsmetallen in biologischen Systemen, so kann heutzutage fast jedes Metall der 4. Periode von Vanadium bis Zink genannt werden. Das in einem Menschen mit einem durchschnittlichen Körpergewicht von 70 kg häufigste Übergangsmetall ist Eisen mit 5 g. Zink folgt direkt mit ca. 3 g, die restlichen Übergangsmetalle haben mit Vorkommen von deutlich unter 0.1 g „echten“ Spurenelementcharakter<sup>1,2</sup>

Bereits 1896 wurde Zink als essentielles Element identifiziert.<sup>3</sup> Die essentielle Bedeutung des Zink wird an den Folgen des, meist ernährungsbedingten, Zinkmangels ersichtlich, wie er häufig in Entwicklungsländern, aber auch bei Vegetariern und Leistungssportlern vorkommt. Pflanzliche Nahrung ist reich an Phytaten, die durch Komplexierung die Resorption im Magen-Darm-Trakt erschweren.<sup>2</sup> Ebenfalls kann ein Zinkmangel bei starken Schwitzern, wie z.B. bei Leistungssportlern, auftreten.

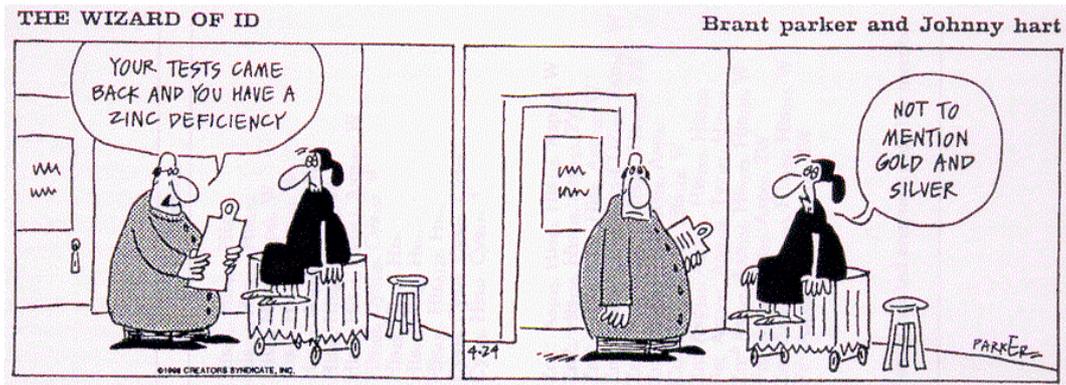
Chronischer Zinkmangel äußert sich in leichten Fällen in Appetitlosigkeit, kann aber über Störungen der Wundheilung und Immunabwehr, Wachstumsstörungen und Infertilität bis hin zu Leberschäden und schweren Entwicklungsstörungen (z.B. Zwergenwuchs) führen. Zur Therapie reicht in der Regel eine Zinkzulage zur Nahrung aus. Die lokale Wirkung zinkhaltiger Präparate zur Förderung der Wundheilung beruht allerdings auf deren adstringierenden, trocknenden und antiseptischen Eigenschaften.

---

<sup>1</sup> Als Spurenelemente in Bezug auf den menschlichen Organismus werden solche Elemente bezeichnet, deren Anteil an der Körpermasse kleiner als 0.01 % ist.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 7. Aufl., Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, 658-660.

<sup>3</sup> W. Pfannhauser, *Essentielle Spurenelemente in der Nahrung*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.



Zink ist ein nichttoxisches Metall, Zinküberschuss-Krankheiten sowie chronische Vergiftungen sind nicht bekannt; akute Vergiftung erfolgt bei oraler Gabe in Mengen von 5 – 10 g Zink, wobei es aufgrund der starken *LEWIS*-Acidität des  $Zn^{2+}$ -Ions zu Verätzungen kommt.

Heute sind etwa 300 verschiedene zinkhaltige Proteine bekannt. Die weitaus meisten sind Enzyme, aber auch genregulatorische Proteine und zinkhaltige Hormone sind bekannt (Tab. 1). Man unterscheidet zwischen strukturbildender und funktionsgebender Rolle des Zinkions. Strukturbildende Zinkionen sind koordinativ gesättigt; meist sind sie von vier Aminosäureresten tetraedrisch koordiniert (Insulin:  $His_3ZnL$ , Zink-Finger:  $His_2Cys_2Zn$ ). Charakteristisch für ein Zinkzentrum mit biochemischer Funktion ist das Vorliegen einer labilen Koordinationsstelle, die im Ruhezustand zumeist von einem  $H_2O$ -Liganden belegt ist. Interessanterweise findet sich Zink als redox-inaktives  $d^{10}$ -Metall auch in Oxidoreduktasen; so dient es in der ADH zur Polarisierung und Orientierung des Substrates, so dass zwei Elektronen und ein Proton enantioselektiv von dem Coenzym auf das Substrat übertragen werden.<sup>4</sup>

**Tab. 1:** Einige Zink-enthaltende Proteine und deren Funktion.

Zink-Protein	Funktion
Carboanhydrase (CA)	Lyase
Carboxypeptidase (CPA)	Hydrolase
Alkalische Phosphatase	Hydrolase (Phosphatester Hydrolyse)
Alkohol-Dehydrogenase (ADH)	Oxidoreduktase
Superoxid-Dismutase (SOD)	Disproportionierung von $O_2^-$
DNA-Polymerase	
Zinkfinger-Proteine	Transkriptionsfaktor
Insulin-Hexamer	Hormon

<sup>4</sup> W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, 1995.

## Das [His<sub>3</sub>Zn(OH<sub>2</sub>)]-Motiv

Die weitaus wichtigsten Gruppen der zinkhaltigen Enzyme bilden Hydrolasen und Lyasen.<sup>5</sup> Die Astacin-Superfamilie wurde mit der Entdeckung der *Astacus*-Protease (Astacin) 1988 gegründet.<sup>6</sup> Die Zink-Protease Astacin weist das Zink-Bindungsmotiv **HExxHxxGxxH**<sup>7</sup> auf, das auch in Proteasen der vier Subklassen dieser Superfamilie zu finden ist: (i) *Serratia* Familie, (ii) Schlangengift-Protease Familie, (iii) Matrix Metalloprotease (MMP) Familie, zu der u.a. verschiedene Collagenasen gehören, (iv)  $\beta$ -Lactamase Familie. Interessanterweise weist die Kristallstruktur der  $\beta$ -Lactamase aus *Bacillus cereus* je nach Wachstumsbedingungen ein oder zwei Zinkatome im aktiven Zentrum auf.<sup>8</sup>

Die Enzyme der Carboanhydrase-Familie gehören zu den Lyasen und können drei unabhängigen Gen-Familien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zugeordnet werden.<sup>9</sup> Die  $\alpha$ -Klasse beinhaltet die sieben Isoenzyme der Säugetier-CA I - VII, sowie einige bakterielle und Algen-CA. Die  $\beta$ -Klasse hat eine deutlich unterschiedliche Koordinationssphäre. Diese Klasse beinhaltet CA aus Pflanzen, Algen, Bakterien und Archaeobakterien. In diesen CA findet sich nicht das [His<sub>3</sub>Zn(OH<sub>2</sub>)]-Motiv, sondern das Zink ist koordiniert von zwei Cysteinen, einem Histidin und Wasser. Die CA von *Methanosarcina thermophila* ist ein Vertreter der  $\gamma$ -Klasse. Hier finden sich wie in der  $\alpha$ -Klasse drei Histidin-Liganden, allerdings unterscheiden sie sich in der Anzahl der zwischen den Histidinen befindlichen Aminosäuren.

**Tab. 2:** Die drei Klassen der Carboanhydrase-Familie (L bezeichnet die koordinierenden Aminosäuren, X und Y die Anzahl der dazwischen befindlichen Aminosäuren).

CA	L <sub>1</sub>	X	L <sub>2</sub>	Y	L <sub>3</sub>
$\alpha$ -Klasse (CA I – VII)	His	1	His	22	His
$\beta$ -Klasse	Cys	2	His	54 – 59	Cys
$\gamma$ -Klasse	His	4	His	35	His

<sup>5</sup> Nach Definition der NC-IUBMB spalten *Hydrolasen* Substrate unter Beteiligung von Wasser, *Lyasen* hingegen spalten auf nicht hydrolytische Weise Atomgruppierungen aus Substraten ab, bzw. katalysieren die jeweils reversible Reaktion.

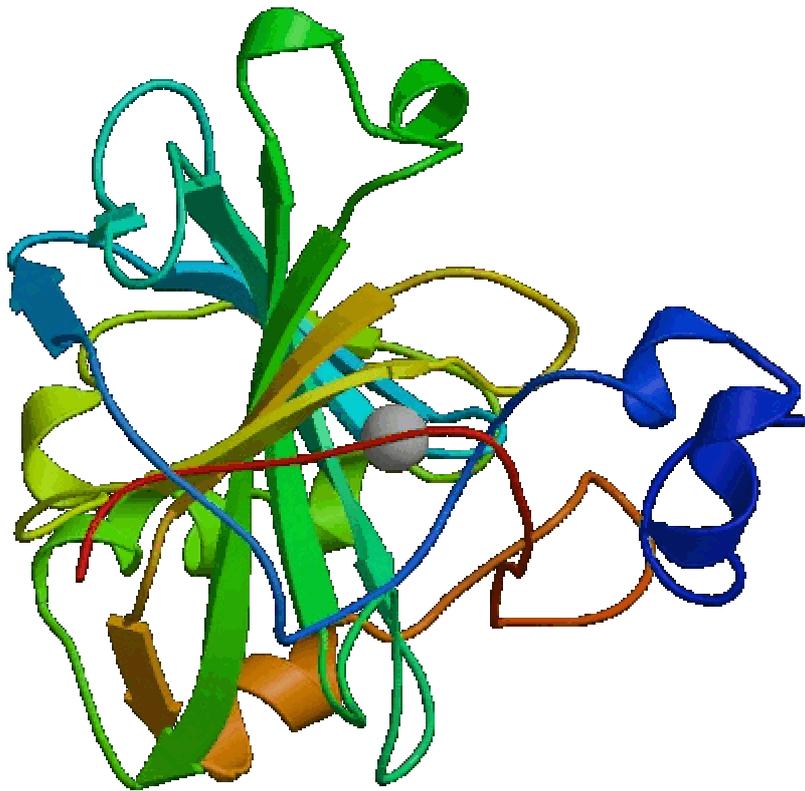
<sup>6</sup> W. Stocker, R.L. Wolz, R. Zwillig, D.J. Strydom, D.S. Auld, *Biochemistry*, **1988**, 27, 5026-5032.

<sup>7</sup> Im Einbuchstabencode steht H für Histidin, E für Glutaminsäure, G für Glycin und x für eine beliebige Aminosäure.

<sup>8</sup> a) A. Carfi, S. Pares, E. Duee, M. Galleni, C. Duez, J.M. Frere, O. Dideberg, *EMBO*, **1995**, 14, 4914-4921. b) S.M. Fabiane, M.K. Sohi, T. WanD.J. Payne, J.H. Bateson, T. Michell, B.J. Sutton, *Biochemistry*, **1998**, 37, 12404-12411.

<sup>9</sup> D. Hewett-Emmett, R.E. Tashian, *Mol. Phylogenet. Evol.*, **1996**, 5, 50-77.

Soweit man weiß, arbeiten alle diese Enzyme nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus. Beispielphaft sei die humane Carboanhydrase Typ II (HCA II, EC 4.2.1.1.) als das am längsten bekannte und besten untersuchte zinkhaltige Enzym genannt.<sup>10</sup> Dieses Enzym wurde erstmals 1933 von *ROUGHTON* und *STADIE* in Erythrozyten als katalytischer Faktor für den schnellen Austausch von  $\text{HCO}_3^-$  in den Lungenalveolen beschrieben.<sup>11,12</sup> Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass Zink von drei Histidin-Aminosäureresten und einem Wassermolekül verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.<sup>13</sup>



**Abb. 1:** Menschliche Carboanhydrase II (HCA II).<sup>13b)</sup>

Bei der CA handelt es sich um ein biologisch äußerst bedeutendes Enzym. Sie kommt in allen höheren Organismen und einigen Bakterien vor und ist an den physiologisch wichtigen Prozessen der  $\text{CO}_2$ -Fixierung in der Photosynthese ( $\beta$ -Klasse), der Atmung (rasche

<sup>10</sup> S.L. Dodgson, R.E. Tashian, G. Gros, N.D. Carter, (Eds.), *The Carbonic Anhydrases: Cellular Physiology and Molecular Genetics*, Plenum Press, New York, **1991**.

<sup>11</sup> N.U. Meldrum, F.J.W. Roughton, *J. Physiol.*, **1933**, *80*, 113-142.

<sup>12</sup> W.C. Stadie, H. O'Brien, *J. Biochem.*, **1933**, *103*, 521-529.

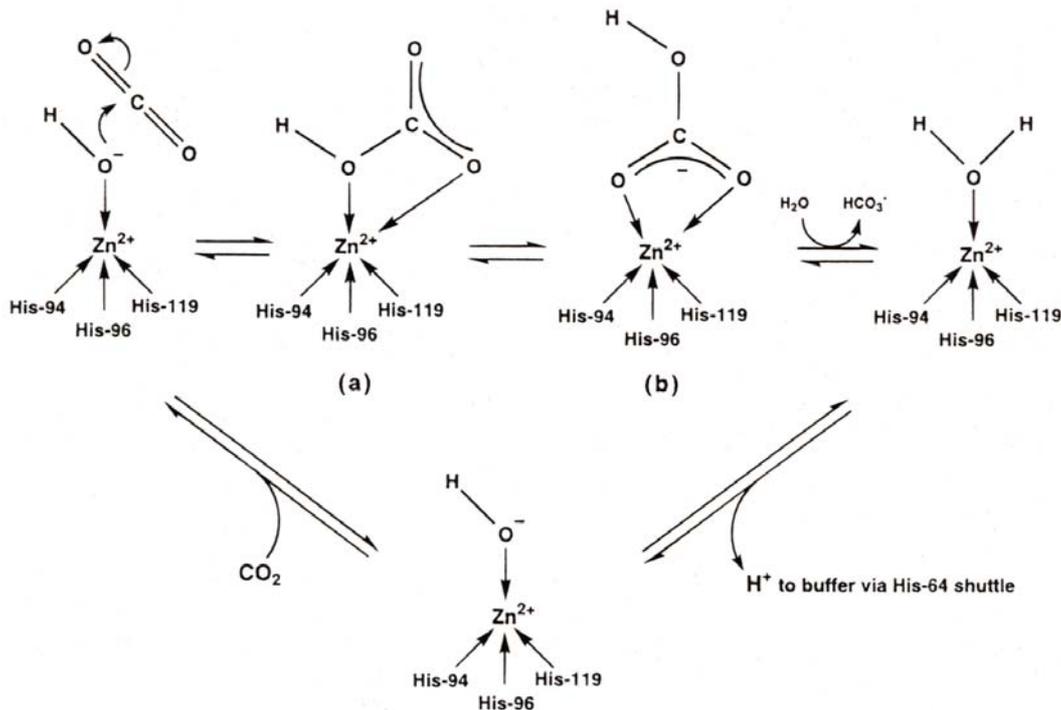
<sup>13</sup> a) A. Liljas, K.K. Kannan, P.C. Bergsten, I. Waara, K. Fridborg, B. Sandberg, U. Carlbom, L. Järup, S. Lövgren, M. Petef, *Nature New Biol.*, **1972**, *235*, 131-137; b) A.E. Eriksson, T.A. Jones, A. Liljas, *Proteins, Structure, Function and Genetics*, **1988**, *4*, 283-293; c) D.W. Christianson, C.A. Fierke, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 331-339.

CO<sub>2</sub>-Abgabe an den Alveolen) und der (De-)Calcifizierung (Ab- und Aufbau carbonathaltiger Strukturen) indirekt, aber maßgeblich beteiligt.

Durch die CA wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen Kohlendioxid und Bicarbonat katalysiert:



Diese simple, aber dennoch überlebenswichtige Reaktion verläuft unkatalsiert recht langsam ( $k_{\text{uncat}} = 8.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und wird durch CA II bis nahezu zum diffusionskontrollierten Limit beschleunigt ( $k_{\text{cat}}/K_M = 1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für CA II bei 25°C).<sup>14</sup> Der allgemein akzeptierte Mechanismus ist in Abb. 2 dargestellt. Im Wesentlichen besteht er aus drei Schritten: Zinkgebundenes OH<sup>-</sup> greift CO<sub>2</sub> an, bildet zinkgebundenes HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, das dann von H<sub>2</sub>O verdrängt wird. Die katalytisch aktive Zink-Hydroxid Spezies wird durch den Transfer eines Protons vom Metallzentrum zu Histidin-64 zurückgebildet.



**Abb. 2:** Postulierter Mechanismus der durch CA katalysierten CO<sub>2</sub>-Hydratisierung.<sup>13c</sup>

<sup>14</sup> R.G. Kalifah, *J. Biol. Chem.*, **1971**, 246, 2561-2573.

## Design von Modellverbindungen

Um die molekulare Funktionsweise komplexer Systeme, wie es zinkhaltige Enzyme sind, besser zu verstehen, werden in der Bioanorganischen Chemie zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen kann das spektroskopisch schlecht zugängliche Zink durch andere Metalle ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), sogenannten „Sonden“, ausgetauscht werden, die speziellen spektroskopischen Methoden zugänglich sind. Der andere, eher klassisch koordinationschemisch zu nennende, Ansatz ist die Verwendung von Modellverbindungen. Hierbei bedient man sich der Metalloproteine als biologische Vorbilder und imitiert deren Funktion und/oder die Struktur des aktiven Zentrums mit kleinen Ligandsystemen.

Bei der Synthese eines Enzymmodells spielt das Liganden-Design naturgemäß eine große Rolle. An einen Liganden für ein strukturelles Modell der Carboanhydrase sind folgende Anforderungen zu stellen:<sup>15</sup>

- Bildung stabiler und diskreter Komplexe mit Zinkionen unter physiologischen Bedingungen (d.h. in Wasser bei  $\text{pH} = 7$ ).
- Das Zinkion muss eine freie Koordinationsstelle aufweisen.
- Die unmittelbare Umgebung des Zinkions im Enzym soll möglichst genau modelliert sein.

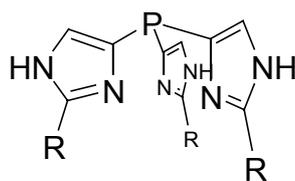
Besonders im Bereich der Enzymmodelle ist es von großem Interesse, Verbindungen zu erhalten, die unter physiologischen Bedingungen stabil und löslich sind. Hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp) sind als Liganden für biomimetische Komplexverbindungen weit verbreitet. Allerdings ist die Einführung von hydrophilen Gruppen in Tp-Liganden sowie die Gewährleistung der Hydrolysestabilität bis heute nicht gelungen. Auch die in dem Arbeitskreis von *KLÄUI* untersuchten isoelektronischen Tris(pyrazolyl)methansulfonate ( $\text{Tpms}^{\text{R}}$ ) konnten die an sie gestellten Erwartungen hinsichtlich Hydrolysestabilität und Wasserlöslichkeit, besonders im Falle des substituierten Derivates  $\text{Tpms}^{\text{t-Bu}}$ , nicht erfüllen.<sup>16</sup>

In dieser Arbeit werden Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphane ( $4\text{-TIP}^{\text{R}}$ ) als neuartige tripodale  $\text{N}_3$ -Donorliganden vorgestellt. Die lassen sich aus den entsprechenden Imidazolen durch Deprotonierung der 4(5)-Position und Umsetzung mit Phosphor(III)chlorid darstellen.

---

<sup>15</sup> E. Kimura, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 443-491.

<sup>16</sup> M. Berghahn, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2002**.



**Abb. 3:** Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphane (4-TIP<sup>R</sup>).

Im Mittelpunkt steht die Synthese verschiedener Vertreter dieser Ligandenklasse und deren Koordinationsverhalten gegenüber späten Übergangsmetallen. Besonders wurde darauf geachtet, ob die synthetisierten Zinkkomplexe als Modellverbindungen für die Carboanhydrase dienen können. Aber auch die Cobalt(II)- und Cadmiumkomplexe wurden unter diesem Aspekt betrachtet, da eine Vielzahl von Untersuchungen an Cobalt(II) substituierter Carboanhydrase durchgeführt wurden und kürzlich eine natürliche cadmiumhaltige Carboanhydrase gefunden wurde.<sup>17</sup>

---

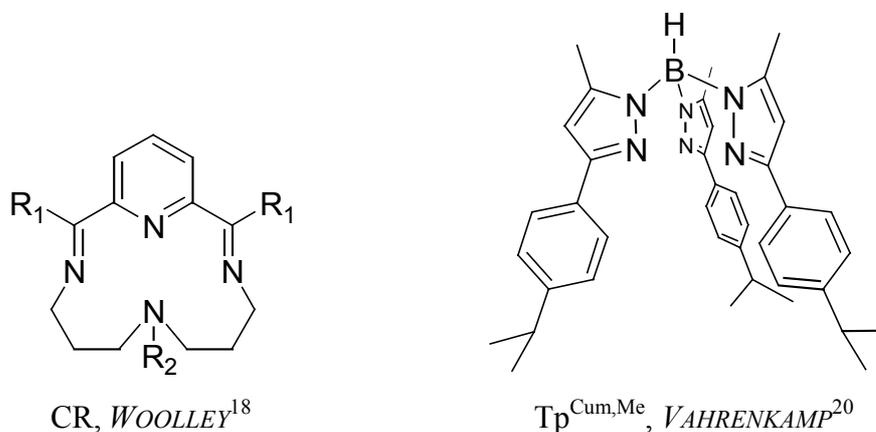
<sup>17</sup> H. Strasdeit, *Angew. Chem.*, **2001**, 113 (4), 730-732; H. Strasdeit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (4), 707-709.

## B. Tripodale Stickstoffdonor-Liganden und CA-Modelle

### 1 Allgemeine Betrachtungen

Seit WOOLLEY 1975 den makrozyklischen Liganden CR in Bezug auf seine CA-Aktivität untersuchte,<sup>18</sup> hat es nicht an Versuchen gemangelt, die außerordentliche katalytische Aktivität der CA durch Modellverbindungen annähernd zu erreichen. Auch wenn dies bis heute nicht gelang, wurden einige mechanistische Details anhand von Modellverbindungen besser verstanden.

Durch die Einführung der monoanionischen Hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp), sogenannte „Scorpionate“, von TROFIMENKO in die Koordinationschemie und deren Verwendung zur Modellierung biologisch relevanter Strukturen, sind tripodale Stickstoffdonor-Liganden aus der Bioanorganischen Chemie nicht mehr weg zu denken.<sup>19</sup>



Ein hervorragendes strukturelles CA-Modell wurde von VAHRENKAMP mit dem Liganden Tp<sup>Cum,Me</sup> beschrieben. Hier vergrößern die *p*-Cumyl-Substituenten in 3-Position den sterischen Anspruch des Liganden. Dadurch wird verhindert, dass mehrere dieser Liganden an das Metall koordinieren und dieses sterisch absättigen. So modifiziert, bildet der Tp-Ligand

<sup>18</sup> a) P. Woolley, *Nature*, **1975**, 258, 677-682; b) P. Woolley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 1570-1575.

<sup>19</sup> S. Trofimenko, *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial Collage Press, London, **1999**.

tetraedrische Zinkkomplexe mit  $N_3ZnX$ -Motiv, die die Bindungsverhältnisse in der Carboanhydrase simulieren.<sup>20</sup> Mit dem Liganden  $Tp^{Cum,Me}$  wurde ein Zink-Hydroxid-Komplex synthetisiert, der Hydrolyseaktivität gegenüber aktivierten Estern, Amiden und Phosphorsäureestern zeigt.<sup>21</sup> Allerdings kann der Zink-Hydroxid-Komplex während der Reaktion nicht regeneriert werden, so dass die Reaktion stöchiometrisch und nicht katalytisch verläuft.<sup>22</sup> Neben der Wasserunlöslichkeit der meisten  $Tp$ -Zinkkomplexe ist die inhärente Hydrolyselabilität der B-N-Bindung das größte Problem. Die Hydrolyse dieser Bindung kann auch nicht durch die Methylsubstituenten in 5-Position der Pyrazolringe vollständig verhindert werden.<sup>23</sup>

So hat es nicht an Versuchen gemangelt  $Tp$ -analoge Liganden zu synthetisieren, in denen die zentrale B-H-Einheit und/oder die Pyrazolsubstituenten variiert wurden. Tauscht man die B-H-Einheit gegen die C-H-Einheit aus, so gelangt man zu den neutralen Tris(pyrazolyl)methanen. Diese sind jedoch als Orthoamide ebenfalls hydrolyseempfindlich.<sup>24</sup> Auch die Tris(imidazolyl)carbinole stellen aufgrund ihrer Tendenz zu Dehydratisieren keine geeigneten Liganden dar.<sup>25</sup> Allerdings weisen diese Liganden Imidazol-Substituenten an Stelle der Pyrazol-Substituenten in den  $Tp$ - und  $Tpm$ -Modellen auf und modellieren die koordinierenden Histidine besser.

Zu Beginn der 80er Jahre untersuchte *BROWN* Zink- und Cobaltsalzlösungen in Gegenwart von Tris(imidazolyl)phosphanen. So konnte eine Beschleunigung der Hydratation von  $CO_2$  und der Hydrolyse aktivierter Ester beobachtet werden.<sup>26</sup> Später gelang es *PARKIN* und *KIMBLIN* einen durch einen Tris(imidazolyl)phosphan-Liganden stabilisierten Zink-Hydroxid-Komplex röntgenographisch zu charakterisieren.<sup>27</sup>

---

<sup>20</sup> R. Alsfasser, M. Ruf, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 703-710.

<sup>21</sup> M. Ruf, K. Weiss, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 135-136.

<sup>22</sup> H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 589-596.

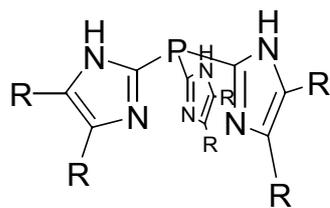
<sup>23</sup> A. Kremer-Aach, W. Kläui, unveröffentlicht; H. Vahrenkamp, pers. Mitteilung.

<sup>24</sup> D.L. Reger, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, *21*, 1-28.

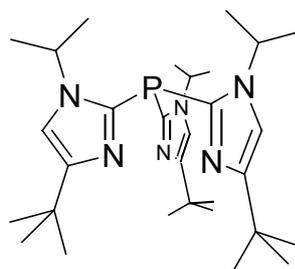
<sup>25</sup> a) C.C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3918-3922; b) R.S. Brown, J. Huguét, *Can. J. Chem.*, **1980**, *58*, 889-901; c) R. Breslow, J.T. Hunt, R. Smiley, T. Tarnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5337-5342.

<sup>26</sup> a) J. Huguét, R.S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 7571-7572; b) R.S. Brown, N.J. Curtis, J. Huguét, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 6953-6959; c) R.S. Brown, D. Salmon, N.J. Curtis, S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 3188-394; d) R.S. Brown, M. Zamkanej, J.L. Cocho, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5222-5228.

<sup>27</sup> C. Kimblin, W.E. Allen, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1813-1815.

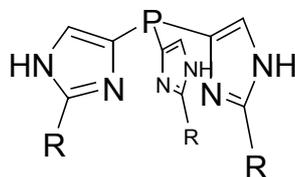


2-TIP<sup>iPr<sub>2</sub></sup>, BROWN<sup>25</sup>



P(im<sup>iPr,tBu</sup>)<sub>3</sub>, PARKIN<sup>27</sup>

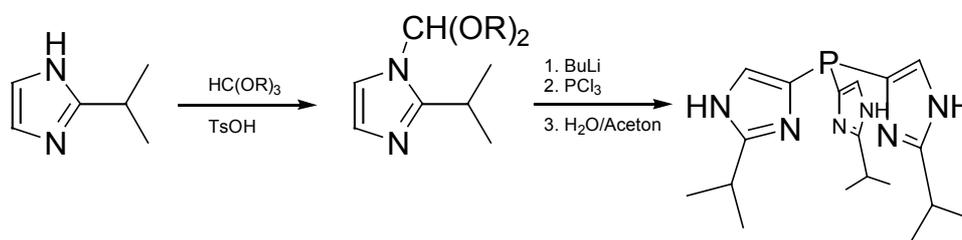
Alle diese Phosphane sind unlöslich in Wasser. Um die Löslichkeit der Liganden zu erhöhen, wurde in dieser Arbeit die Anzahl der hydrophoben Substituenten an den Imidazolringen auf ein Minimum reduziert. Um eine Präorientierung der Substituenten in Richtung des Metallzentrums, und damit den notwendigen sterischen Druck, zu erreichen, müssen die Imidazolringe nicht wie üblich über die 2-Position, sondern über die 4(5)-Position mit dem zentralen Phosphor(III) verknüpft werden. Nicht zuletzt sollten die freien NH-Funktionen der Imidazolringe Wasserstoffbrücken zu protischen Lösungsmitteln ausbilden können.



Tris[2-organylimidazol-4(5)-yl]phosphane

## 2 Darstellung und Charakterisierung des tripodalen Liganden Tris[2-isopropylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>iPr</sup>) (1)

In Anlehnung an Arbeiten von *BROWN* über Tris(imidazol-2-yl)phosphane und von *BRESLOW* über Tris[imidazolyl-4(5)]carbinole sollten Liganden der neuen Klasse der Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphane synthetisiert werden. Die Synthese verläuft wie in Abb. 4 dargestellt. Nach dem Schützen der NH-Funktion des 2-Isopropylimidazols mit der DMM- oder DEM-Schutzgruppe, erfolgt die Lithiierung des Imidazolringes in 5-Position. Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  und anschließende Entschützung in wässrigem Aceton liefert 4-TIP<sup>iPr</sup> **1**.



**Abb. 4:** Syntheseweg für die Darstellung von 4-TIP<sup>iPr</sup>.

Von entscheidender Bedeutung ist die Auswahl der verwendeten Schutzgruppe. Für Imidazol werden verschiedene Schutzgruppen verwendet, allerdings erfordert die Entschützung meist stark saure, basische oder reduktive Bedingungen und weiterhin gibt es oft Probleme bei der Einführung der Schutzgruppe oder bei der Lithiierung.<sup>28</sup> *N*-Benzylimidazol kann einfach dargestellt werden, allerdings kann hier auch die Methylengruppe der Benzylgruppe lithiiert werden. *N*-Alkoxyethylgruppen (MOM, EtOM) wirken dirigierend und erleichtern somit die Ringlithiierung; die Entschützung erfordert jedoch stark saure Bedingungen und erhöhte Temperatur, wobei die Ausbeute an isoliertem Produkt häufig gering ist. Weitere häufig verwendete Schutzgruppen sind die *N*-Tosyl- und *N*-Tritylgruppe. Bei ersterer ist die Nucleophilie des lithiierten Imidazols gering und letztere wird durch Erhitzen in alkoholischen Lösungen unter sauren Bedingungen entfernt.

Die *N*-Dialkoxyethylgruppen DMM und DEM können leicht durch Kochen der Imidazole mit dem entsprechenden Orthoameisensäureester eingeführt werden und lassen sich in wässrigem Aceton abspalten. Dadurch ist keine weitere Aufarbeitung wie z.B. der bei der sauren Hydrolyse entstehenden Hydrochloride, notwendig.

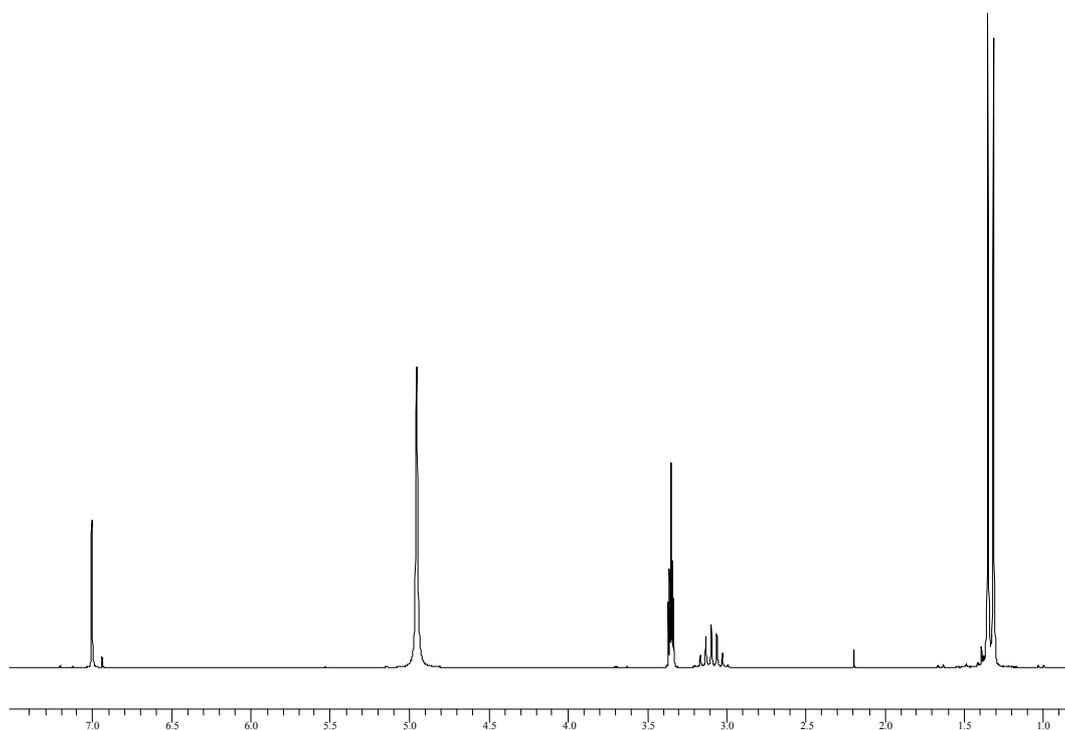
<sup>28</sup> T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Auflage, 1999, John Wiley & Sons, New York und Referenzen darin.

## 2.1 Eigenschaften von 4-TIP<sup>iPr</sup>

4-TIP<sup>iPr</sup> (**1**) ist ein weißer Feststoff, der bei der Hydrolyse des geschützten Tris(imidazolyl)phosphans aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Zur Reinigung wird gründlich mit Aceton gewaschen und aus Methanol / Diethylether umkristallisiert. Die Verbindung ist sehr stabil und als Feststoff über längere Zeit an der Luft haltbar. Der Ligand ist in protischen Lösungsmitteln gut löslich und löst sich in Aceton in der Siedehitze.

### 2.1.1 Spektroskopische Eigenschaften

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt aufgrund der C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Liganden den Habitus eines 2,4(5)-disubstituierten Imidazols. Neben dem Dublett und Septett der Isopropylgruppen bei 1.3 und 3.1 ppm zeigt sich im aromatischen Bereich das Signal der Imidazolylprotonen bei 7.0 ppm, das durch die Kopplung mit dem benachbarten Phosphor zu einem Dublett aufgespalten ist.



**Abb. 5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-TIP<sup>iPr</sup> (die Signale bei 3.4 und 5.0 ppm stammen von nicht vollständig deuteriertem [D<sub>4</sub>]Methanol).

Das  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt fünf Signale für die verschiedenen Kohlenstoffatome des Liganden. Die Zuordnung erfolgte über C,H-Korrelationsspektren. Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-80$  ppm. Im EI-Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei  $m/z = 358$  mit einer relativen Intensität von 30 %. Das Hauptfragment zeigt sich bei  $m/z = 249$  mit 38 % nach Abspaltung eines Imidazolylsubstituenten.

## 2.1.2 Donoreigenschaften

Um die Donoreigenschaften des Liganden zu untersuchen wurde der Mn(I)-Komplex  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$  **7b** synthetisiert. Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen von **7b** liegen bei  $1932$  und  $2027$   $\text{cm}^{-1}$ . Ein Vergleich mit den  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen verschiedener LMn(I)(CO) $_3$ -Komplexe ist in Tab. 3 dargestellt. Die Schwingungen liegen ca.  $20$   $\text{cm}^{-1}$  bei niedrigeren Wellenzahlen, als die des analogen Komplexes  $[\text{Tpm}^{i\text{Pr}}\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$ . Das deutet darauf hin, dass die 4-TIP-Liganden geringfügig basischer sind, als Tpm-Liganden.

**Tab. 3:** IR Daten verschiedener LMn(I)(CO) $_3$ -Komplexe.

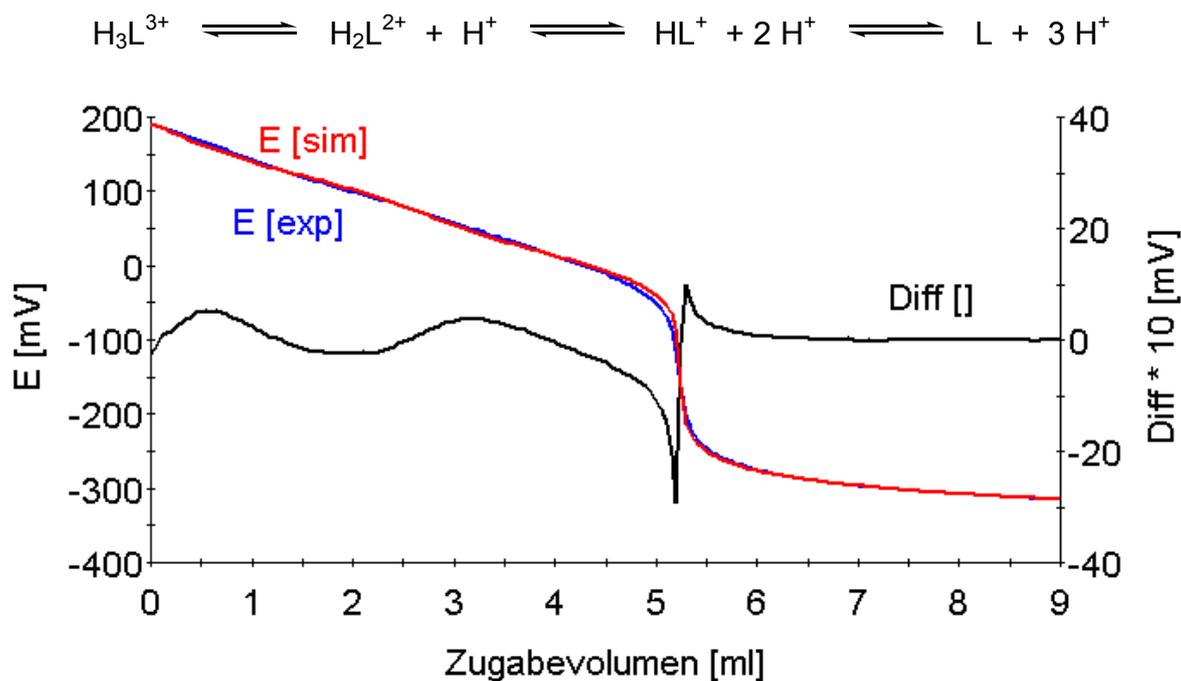
Verbindung	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$
$\text{TpMn}(\text{CO})_3$	1941, 2042 <sup>29</sup>
$[\text{TpmMn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$	1956, 2051 <sup>30</sup>
$[\text{Tpm}^{i\text{Pr}}\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$	1949, 2045 <sup>30</sup>
$[4\text{-TIP}^{i\text{Pr}}\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$ ( <b>7b</b> )	1932, 2027

<sup>29</sup> D.M. Tellers, S.J. Skoog, R.G. Bergman, T.B. Gunnoe, W.D. Harman, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2428-2432.

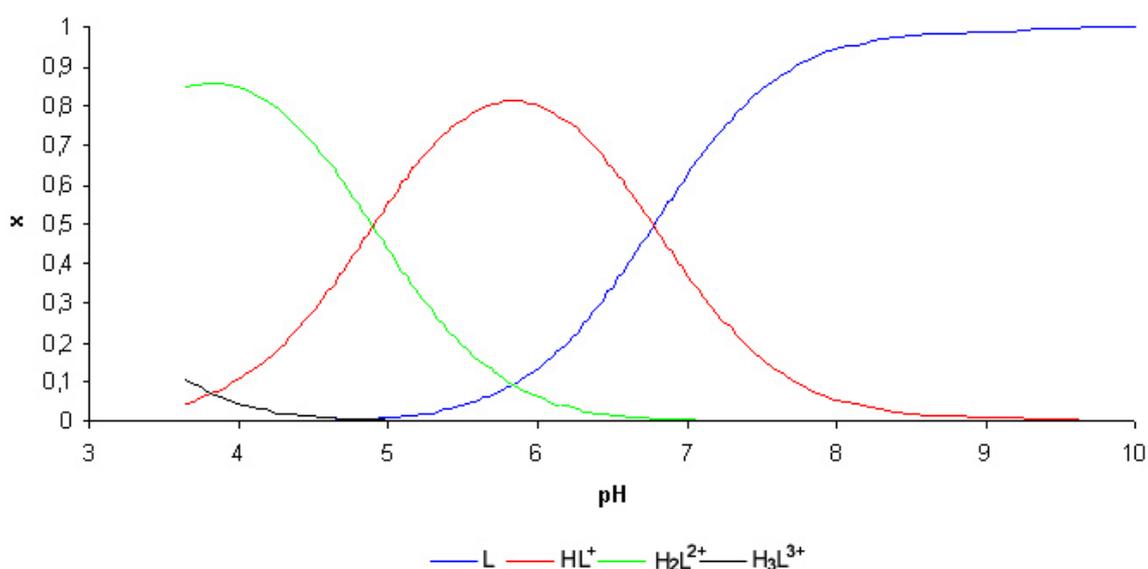
<sup>30</sup> D.L. Reger et al., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *607*, 120-128.

### 2.1.3 Bestimmung der pK<sub>S</sub>-Werte von 4-TIP<sup>Pr</sup>

Zur Bestimmung der pK<sub>S</sub>-Werte von 4-TIP<sup>Pr</sup> (**1**) wurde **1** in HCl vorgelegt und gegen ethanolische NaOH titriert. Mittels des Programmes *Winscore*<sup>31</sup> konnten drei pK<sub>S</sub>-Werte bestimmt werden.



**Abb. 6:** Titrationskurve von 4-TIP<sup>Pr</sup> (**1**) gegen 0.1 M ethanolische NaOH. Gemessene und simulierte Potentiale E gegen Thalamid<sup>®</sup>, sowie deren Differenz Diff.



**Abb. 7:** Molenbruchverteilungs-Diagramm (L = 4-TIP<sup>Pr</sup>).

<sup>31</sup> Software entwickelt von I. Reimann, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.

**Tab. 4:** pK<sub>S</sub>-Werte von 4-TIP<sup>iPr</sup> (**1**) und verwandten Verbindungen.

Verbindung	pK <sub>S1</sub>	pK <sub>S2</sub>	pK <sub>S3</sub>
Imidazol <sup>32i</sup>			7.19
2-Isopropylimidazol <sup>32i</sup>			8.01
<b>4-TIP<sup>iPr</sup> (<b>1</b>)</b>	<b>2.6</b>	<b>4.8</b>	<b>6.7</b>
2-TIP <sup>iPr2</sup> <sup>33ii</sup>	2.55	4.36	6.67
P(im) <sub>3</sub> <sup>34iii</sup>	5.26	6.59	7.44
P(im) <sub>3</sub> <sup>34iv</sup>	3.11	6.00	6.82
2-TIC <sup>35</sup>	< 1.5	3.59	6.12
4-TIC <sup>35</sup>	3.37	5.23	6.95

i) H<sub>2</sub>O, T = 30 °C, I = 1.0; ii) 80 % Ethanol /H<sub>2</sub>O, 0.2 M NaClO<sub>4</sub>; iii) H<sub>2</sub>O, 0.18 M NaClO<sub>4</sub>, T = 18 °C; iv) 80 % Ethanol /H<sub>2</sub>O, 0.2 M NaClO<sub>4</sub>, T = 25 °C; v) H<sub>2</sub>O, 0.15 M KNO<sub>3</sub>, T = 25 °C.

Der Vergleich der gefundenen pK<sub>S</sub>-Werte von **1** mit denen von P(im<sup>iPr2</sup>)<sub>3</sub> zeigt eine gute Übereinstimmung. Die pK<sub>S</sub>-Werte von 4-TIP<sup>iPr</sup> liegen, wie die von P(im<sup>iPr2</sup>)<sub>3</sub>, unter denen des unsubstituierten P(im)<sub>3</sub>. Ähnliche drastische Unterschiede wie in den pK<sub>S</sub>-Werten, insbesondere des pK<sub>S1</sub>-Wertes, der Isomeren 2-TIC und 4-TIC, können bei den Phosphan-Liganden nicht festgestellt werden. Allerdings ist bei diesem Vergleich die unterschiedliche Anzahl an Substituenten an den Imidazolyringen zu beachten.

<sup>32</sup> M. Akiyama, Y. Hara, M. Tanabe, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, **1978**, 288-292.

<sup>33</sup> a) R.S. Brown, N.J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6953-6959; b) R.S. Brown, D. Salmon, N.J. Curtis, S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3188-3194.

<sup>34</sup> R.S. Brown, M. Zamkane, J.L. Cocho, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5222-5228.

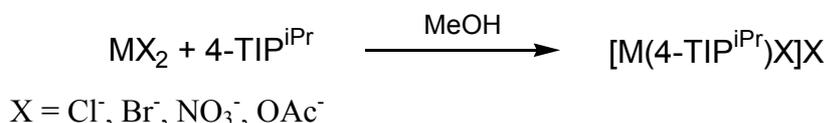
<sup>35</sup> C.C. Tang, D. davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3918-3922.

## 2.2 Die Koordinationschemie des neuen Liganden 4-TIP<sup>iPr</sup>

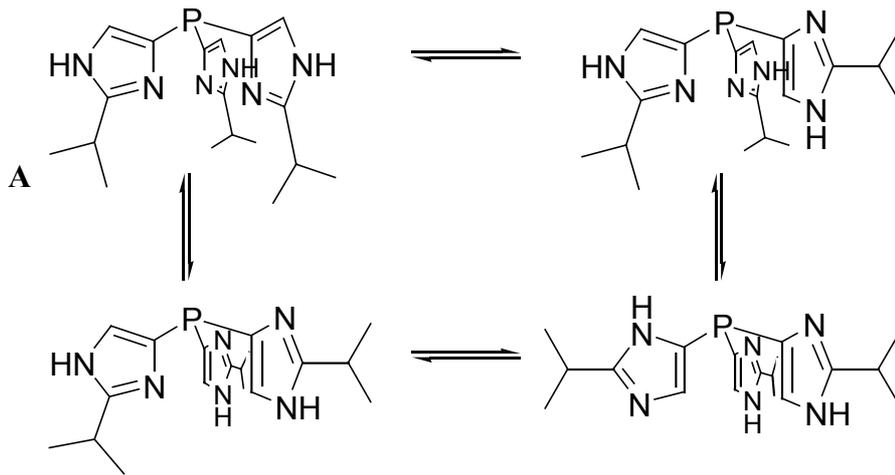
### 2.2.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, wurde 4-TIP<sup>iPr</sup> (**1**) konzipiert, um mit Metallsalzen Komplexe zu bilden, in denen das Metallion facial von den drei Stickstoffdonoratomen des Liganden koordiniert ist, eine Bisligand-Komplexbildung unterdrückt wird und eine flexible Koordinationszahl und -geometrie ermöglicht wird. Weitere Koordinationsstellen werden von Gegenionen und/oder Lösungsmittelmolekülen besetzt.

Der Ligand ist sehr gut in Alkoholen löslich, in denen sich auch die meisten Übergangsmetallsalze gut lösen. Die Komplexe lassen sich in der Regel durch langsame Diffusion von Diethylether in die methanolische Reaktionslösung kristallin erhalten. Ausgehend von den verschiedenen Metallsalzen lassen sich durch Reaktion mit äquimolaren Mengen 4-TIP<sup>iPr</sup> die entsprechenden Metallkomplexe synthetisieren:

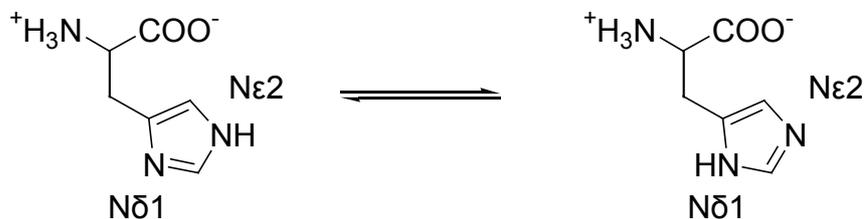


In Lösung kann der Ligand durch die freie Drehbarkeit um die P-C-Bindungen in mehreren Konformeren und durch die prototropen Gleichgewichte in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Durch Koordination wird das prototrope Gleichgewicht in der Art verschoben, dass eine maximale Anzahl an Chelatringen ausgebildet wird (Abb. 8). So ist in den Komplexen von **1** ausschließlich die tripodale Konfiguration **A** zu beobachten. Dies ist das Isomer, in dem alle drei Substituenten in Richtung des koordinierten Metalls zeigen; durch die Koordination erzeugt das Metall den sterischen Druck des Liganden auf sich selbst.



**Abb. 8:** Einige tautomere und rotamere Formen von **1**.

Ein ähnliches Tautomerengleichgewicht ist bei Histidin zu beobachten. So unterscheidet man ein  $\epsilon$ - und  $\delta$ -Isomer (Abb. 9). Beide können Metalle koordinieren. Eine Untersuchung von 111 hoch aufgelösten Kristallstrukturen von Zink-haltigen Proteinen zeigt, dass beide Koordinationsmoden vorkommen; so ist Zink in ca. 70 % durch  $N\epsilon 2$  und in ca. 30 % der Fälle durch  $N\delta 1$  an Histidin koordiniert.<sup>36</sup> Das  $\epsilon$ -Isomer ist definiert als dasjenige, das ein Metallion über  $N\epsilon 2$  koordiniert und im  $\delta$ -Isomer koordiniert  $N\delta 1$ .



**Abb. 9:**  $\delta$ - (links) und  $\epsilon$ -Isomer (rechts) des Histidins.

<sup>36</sup> I.L. Alberts, K. Nadassy, S.J. Wodak, *Protein Science*, **1998**, 7, 1700-1716.

## 2.2.2 Komplexe des Kobalts

Cobalt(II) dient in der Bioanorganischen Chemie häufig als Sonde für Zink. Zum einen zeigen Co(II)-substituierte Enzyme eine vergleichbare Aktivität wie das native Enzym, zum anderen ist nur mit einer minimalen Strukturänderung zu rechnen, da die beiden Metalle ähnliche Ionenradien aufweisen und eine ähnliche Koordinationschemie zeigen. Im Gegensatz zu „farblosen“ Zink-Enzymen zeigen die Co(II)-Derivate strukturabhängige elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich. Darüber hinaus sind die paramagnetischen high-spin Co(II)-Komplexverbindungen ESR-Messungen zugänglich. Die paramagnetische Verbreiterung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von koordinierten Liganden (Wasser u.ä.) gibt weitere Einsichten in die Struktur der aktiven Zentren.

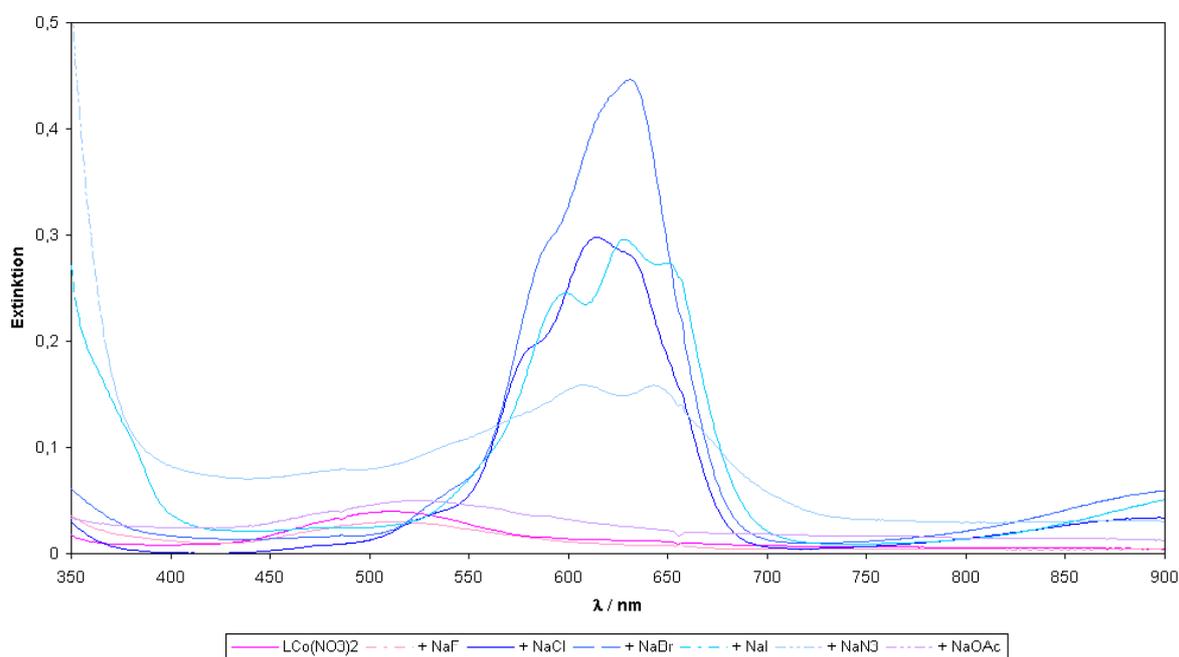
Durch Reaktion des Liganden mit  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  erhält man die entsprechenden tetraedrischen Komplexe **3a** und **3b** (Tab. 5). Beide Verbindungen kristallisieren als tiefblaue Plättchen. Mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bilden sich die schwach violetten Nitrate- (**3c**) und Acetato-Komplexe (**3d**). Diese oktaedrischen Komplexe zeigen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Signale bei 27 und 46 ppm, die Signale der tetraedrischen Komplexe **3a** und **3b** liegen stark hochfeldverschoben im Bereich zwischen  $-50$  und  $-60$  ppm (Tab. 5).

Tab. 5: Kobalt-Komplexe von 4-TIP<sup>iPr</sup>.

Verbindung	m/z (%)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR
$[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoCl}]\text{Cl}$ ( <b>3a</b> )	479 (100)	-54
$[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoBr}]\text{Br}$ ( <b>3b</b> )	496 (100)	-61
$[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ( <b>3c</b> )	479 (100)	27
$[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co}(\text{OAc})]\text{OAc}$ ( <b>3d</b> )	476 (100)	46

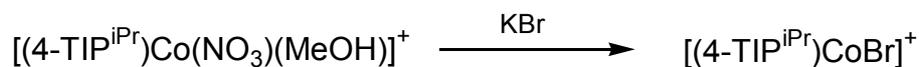
Die UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoX}]^+$  zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Anionen  $\text{X}^-$  (Abb. 10). In Gegenwart der schwach koordinierenden Ionen  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  und  $\text{F}^-$  zeigt sich jeweils eine Bande im Bereich von  $450 < \lambda < 550$  nm mit Extinktionskoeffizienten  $30 < \epsilon < 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was auf das Vorliegen oktaedrischer Spezies schließen lässt. Die Anwesenheit von Halogeniden und Pseudohalogeniden führt zu einem gänzlich anderen Habitus der UV/Vis-Spektren. Ein Wechsel zu tetraedrischer Koordination wird in Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ -Ionen durch drei intensive Banden im Bereich von  $550 < \lambda < 650$  nm mit Extinktionskoeffizienten  $150 < \epsilon < 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  angezeigt.

Nicht so eindeutig ist das UV/Vis-Spektrum in Gegenwart von Azidionen. Hier liegt wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen vierfach und höher koordinierten Spezies vor.



**Abb. 10:** UV/Vis-Spektren 1mM methanolischer Lösungen von **3c** gesättigt mit NaX (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>).

Der Austausch der an (4-TIP<sup>iPr</sup>)Co<sup>2+</sup> koordinierten Liganden ist nicht nur in Lösung zu beobachten. So färbt sich das KBr-Pellet bei der Präparation nach Verreiben des blass-violetten Komplexes **3c** mit KBr intensiv blau.



Eine ähnliche Veränderung der UV/Vis-Spektren von Kobaltkomplexen in Gegenwart verschiedener Anionen wurde auch von *DRIESSEN* an dem tripodalen Liganden Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amin<sup>37</sup> und von *BROWN* an dem mit **1** verwandten Tris(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphan<sup>38,39</sup> beobachtet.

<sup>37</sup> G.J. Kleywegt, W.G.R. Wiesmeijer, G.J. Van Driel, W.L. Driessen, J. Reedijk, J.H. Noordik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2177-2184.

<sup>38</sup> J. Huguet, R.S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7572-7574.

<sup>39</sup> R.S. Brown, N.J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6953-6959.

Durch Dialyse gegen 1,10-Phenanthrolin in Acetat-Puffer bei pH = 5 oder EDTA kann das zentrale Zink-Ion aus nativer Carboanhydrase entfernt werden.<sup>40</sup> Das so erhaltene Apoenzym kann erneut mit Metallionen beladen werden, allerdings zeigt nur die Co(II)-substituierte CA katalytische Aktivität (~ 45 % der des nativen Enzyms).

Die Co(II)-CA ist rötlich blau gefärbt und zeigt UV/Vis-Spektren, die auf vier- und/oder fünffach Koordination des Zentralatoms deuten. Dies wird durch die Anionenabhängigkeit der UV/Vis-Spektren sowie deren Abhängigkeit vom pH-Wert gestützt. *BERTINI* konnte zeigen, dass die alkalische Form hauptsächlich verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, wo hingegen in der sauren Form ein Gleichgewicht zwischen vier- und fünffach Koordination vorliegt.<sup>41</sup>

**Tab. 6:** UV/Vis-spektroskopische Daten einiger Kobalt(II)-substituierter boviner CA-Derivate nach *BERTINI*.<sup>41</sup>

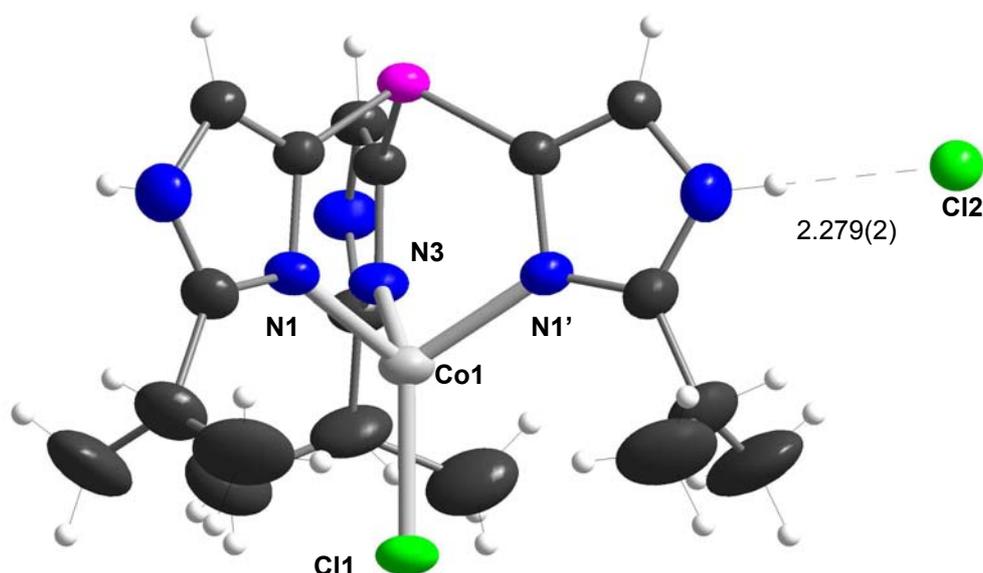
Inhibitor	$\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
Fluorid	1230 (100), 1190(15), 1110 (22), 1030 (19), 935 (16), 590 (170), 550 (270), 520 (210)
Chlorid	1250 (14), 945 (6), 720 (4), 590 (270), 550 (220), 495(160)
Bromid	1175 (3), 950 (7), 715 (10), 595 (270), 550 (200), 535 (90), 490 (170)
Iodid	950 (1), 760, (9), 630 (80), 600 (120), 550 (170), 530 (180), 500 (190)
Nitrat	1160 (16), 980 (9), 705 (8), 550 (130), 475 (100)
Acetat	1250 (7), 980 (6), 710 (9), 555 (110), 515 (80), 480 (100)
Azid	1160 (24), 970 (31), 945 (30), 640 (65), 570 (250), 545 (210), 470 (110)

<sup>40</sup> a) S. Lindskog, B.G. Malmström, *J. Biol. Chem.*, **1962**, 237, 1127-1137; b) J.B. Hunt, M.-J. Rhee, C.B. Storm, *Anal. Biochem.*, **1977**, 79, 614-617; c) K. Håkansson, M. Carlsson, A.L. Svensson, A. Liljas, *J. Mol. Biol.*, **1992**, 227, 1192-1204.

<sup>41</sup> I. Bertini, C. Luchinat, A. Scozzafava, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 46, 85-89.

### 2.2.2.1 Die Kristallstruktur von $[(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{CoCl}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ( $3\mathbf{a}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )

Der Komplex  $3\mathbf{a}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ . In Abb. 11 ist das Komplex-Kation  $[(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{CoCl}]^+$  dargestellt. Alle drei Imidazolyl-NH-Funktionen bilden Wasserstoffbrücken zu den  $\text{Cl}^-$ -Gegenionen. In Abb. 11 ist die Position eines  $\text{Cl}^-$ -Gegenions exemplarisch eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 7 zusammengefasst. Das  $\text{Co(II)}$ -Ion befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre.



**Abb. 11:** Diamond Plot der Struktur von  $[(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{CoCl}]\text{Cl}$  in  $3\mathbf{a}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (thermische Ellipsoide bei 20% Wahrscheinlichkeit).<sup>42</sup>

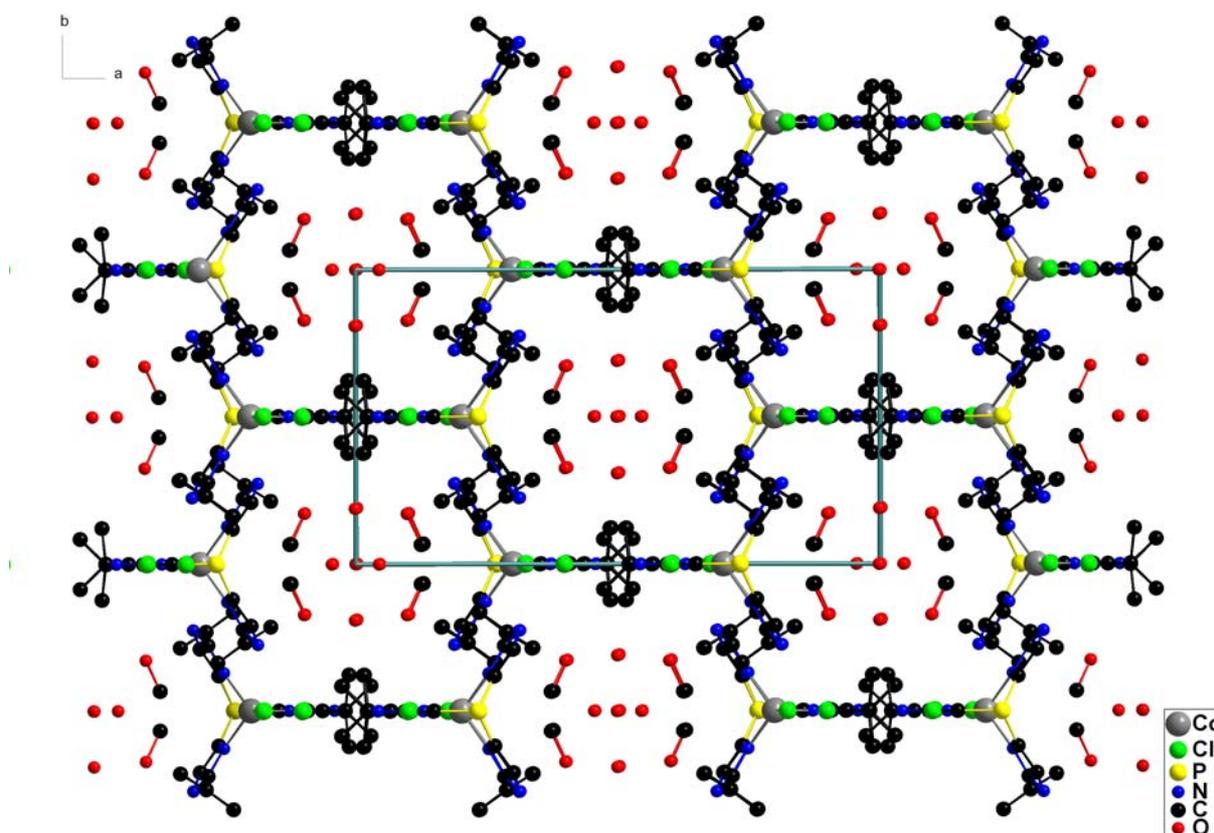
**Tab. 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $[(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{CoCl}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $3\mathbf{a}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ).

Co1-N1	1.994(4)	Co1-N3	2.013(5)
Co1-Cl1	2.187(2)		
N1-Co1-N1'	96.0(2)	N1-Co1-Cl1	121.67(9)
N1-Co1-N3	96.21(12)	N3-Co1-Cl1	119.00(13)

<sup>42</sup> K. Brandenburg, *Diamond V 2.1e*, 2001, Crystal Impact GbR, Bonn.

$3\mathbf{a}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  weist im Kristall eine supramolekulare Struktur auf. Zwei Komplex-Kationen  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoCl}]^+$  bilden über die Imidazolyl-NH-Funktionen mit einem freien  $\text{Cl}^-$ -Ion Wasserstoffbrücken. Der entstehende supramolekulare Verband weist sehr große Hohlräume, Röhren mit einem Durchmesser von ca. 13 Å, auf, in die Lösungsmittelmoleküle der Kristallisationslösung eingelagert sind.

Die Bildung der supramolekularen Struktur von  $3\mathbf{a}$  wird maßgeblich durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zu dem freien Gegenion bestimmt. So bildet der entsprechende Nitrato-Komplex  $3\mathbf{c}$  im Kristall keine übergeordneten Strukturen. Zum anderen können sich verschiedene Lösungsmittel in den Kanalstrukturen des supramolekularen Verbandes einlagern. Kristallisiert man  $3\mathbf{a}$  nicht aus wässrigem Methanol / Diethylether sondern aus Isopropanol, erhält man Kristalle einer Verbindung, die zu der in Abb. 12 dargestellten isostrukturell ist, jedoch ist in den Hohlräumen Isopropanol eingelagert. Bei allen untersuchten Lösungsmitteln sind die Lösungsmittelmoleküle in den Kanälen stark fehlgeordnet.



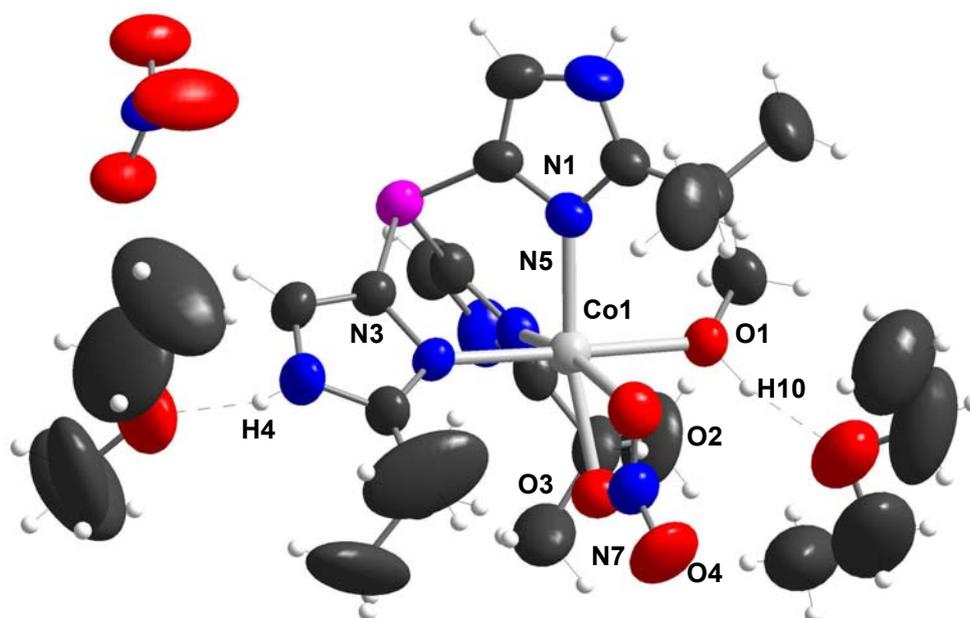
**Abb. 12:** Packungsdiagramm von  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoCl}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (der Übersichtlichkeit halber wurden H-Atome nicht dargestellt); Sicht entlang der  $c$ -Achse. Die Positionen der Lösungsmittelmoleküle sind teilweise besetzt.

### 2.2.2.2 Die Kristallstruktur von $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ( $3\mathbf{c} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ )

Durch Diffusionskristallisation von Diethylether in Methanol erhält man violette Kristalle.  $3\mathbf{c} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ .

Die Kristallstruktur (Abb. 13) bestätigt die verzerrt oktaedrische Koordination des zentralen  $\text{Co}(\text{II})$ -Ions. Diese erfolgt durch den facial koordinierenden Liganden sowie einen bidentat koordinierenden Nitrate- und einen Methanol-Liganden, d.h. es liegt ein  $\text{N}_3\text{O}_3$ -Koordinationsmotiv vor.

Interessanterweise kann man in der Kristallstruktur die erwarteten H-Brücken der Imidazolyl-NH Funktionen sehen. So bildet H4, ebenso wie H10 des koordinierten Methanols, eine H-Brücke zu einem Molekül Diethylether.



**Abb. 13:** Diamond Plot von  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  ( $3\mathbf{c} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ) (thermische Ellipsoide bei 20% Wahrscheinlichkeit).

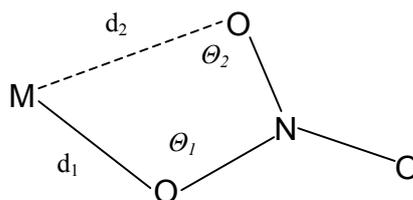
**Tab. 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  ( $3\mathbf{c} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ).

Co1-N1	2.092(3)	Co1-O1	2.167(2)
Co1-N3	2.140(3)	Co1-O2	2.168(3)
Co1-N5	2.096(3)	Co1-O3	2.149(3)
N1-Co1-N3	88.69(10)	O2-N7-O3	115.3(3)
N1-Co1-N5	92.47(12)	O2-N7-O4	121.99(33)
N3-Co1-N5	88.5(1)	O3-N7-O4	122.76(34)

Der tripodale Ligand koordiniert facial, wobei die drei Co-N-Bindungen unterschiedlich lang sind. Die Bindung *trans* zu dem Methanol-Liganden ist etwas länger als die beiden *trans* zu dem Nitrato-Liganden ( $d(\text{Co-N})$  *trans* zu  $\text{NO}_3 \approx 2.10 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Co-N})$  *trans* zu  $\text{MeOH} = 2.140(3) \text{ \AA}$ ). Die Differenzen in den N-O-Bindungslängen und Dihedralwinkeln des Nitrato-Liganden sprechen für einen bidentaten Koordinationsmodus ( $\Delta d \approx 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\theta(\text{N-O-Co}) \approx 1^\circ$ ). Die Zuweisung erfolgt nach den von REEDIJK et al. erstellten Kriterien für Nitrat-Koordinationsmoden (Tab. 9 und Abb. 14).<sup>43</sup>

**Tab. 9:** Kriterien für die Zuweisung von Nitrat-Bindungsmoden.<sup>43</sup>

	monodentat	anisobidentat	bidentat
$\Delta d = d_1 - d_2 \text{ \AA}$	> 0.6	0.3 – 0.6	< 0.3
$\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2^\circ$	> 28	14 - 28	< 14

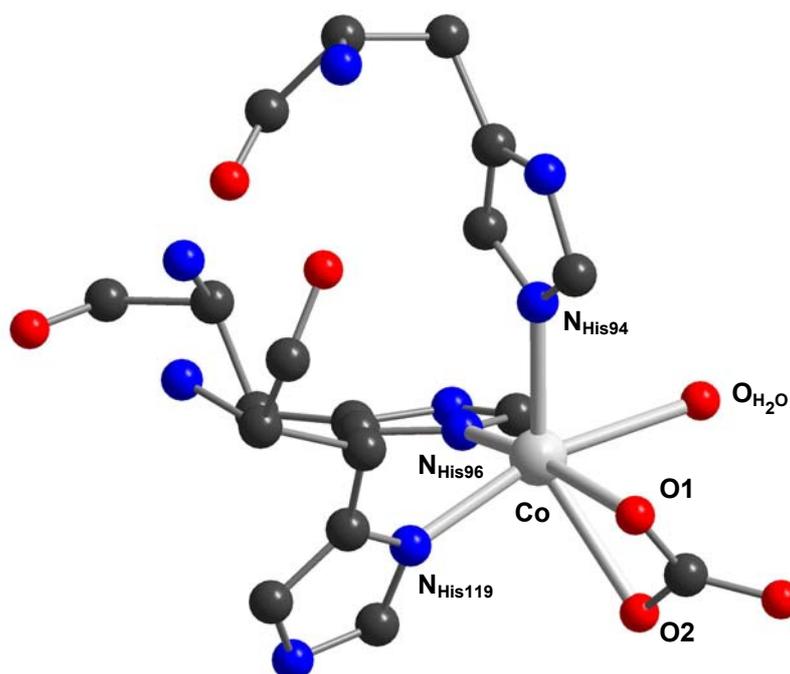


**Abb. 14:** Parameter für die Zuweisung von Nitrat-Bindungsmoden.<sup>43</sup>

<sup>43</sup> G.J. Kleywegt, W.G.R. Wiesmeijer, G.J. Van Driel, W.L. Driessen, J. Reedijk, J.H. Noordik, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, **1985**, 2177-2184.

## Vergleich mit Co(II)-substituierter CA

Die Kristallstruktur von **3c**·2Et<sub>2</sub>O weist Ähnlichkeit zu dem aktiven Zentrum der Co(II)-substituierten menschlichen Carboanhydrase II (HCA II) auf. HÅKANSSON und WEHNERT veröffentlichten 1992 die Kristallstruktur des Bicarbonat-Adduktes an Co(II)-substituierte CA.<sup>44</sup> Im aktiven Zentrum ist das verzerrt oktaedrische Co(II)-Ion facial koordiniert von den drei Histidinen His<sub>94</sub>, His<sub>96</sub> und His<sub>119</sub>. Ein anisobidentat koordiniertes Bicarbonat- und ein Wassermolekül vervollständigen die Koordination (Abb. 15).



**Abb. 15:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Bicarbonat-Adduktes an Co(II)-substituierte HCA II.<sup>44</sup>

**Tab. 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Bicarbonat-Adduktes an Co(II)-substituierte HCA II.<sup>44</sup>

Co-N <sub>His94</sub>	2.20	Co-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.33
Co-N <sub>His96</sub>	2.18	Co-O1	2.44
Co-N <sub>His119</sub>	2.12	Co-O2	2.39
N <sub>His94</sub> -Co-N <sub>His96</sub>	103.5	N <sub>His94</sub> -Co-N <sub>His119</sub>	110.0
N <sub>His96</sub> -Co-N <sub>His119</sub>	92.1		

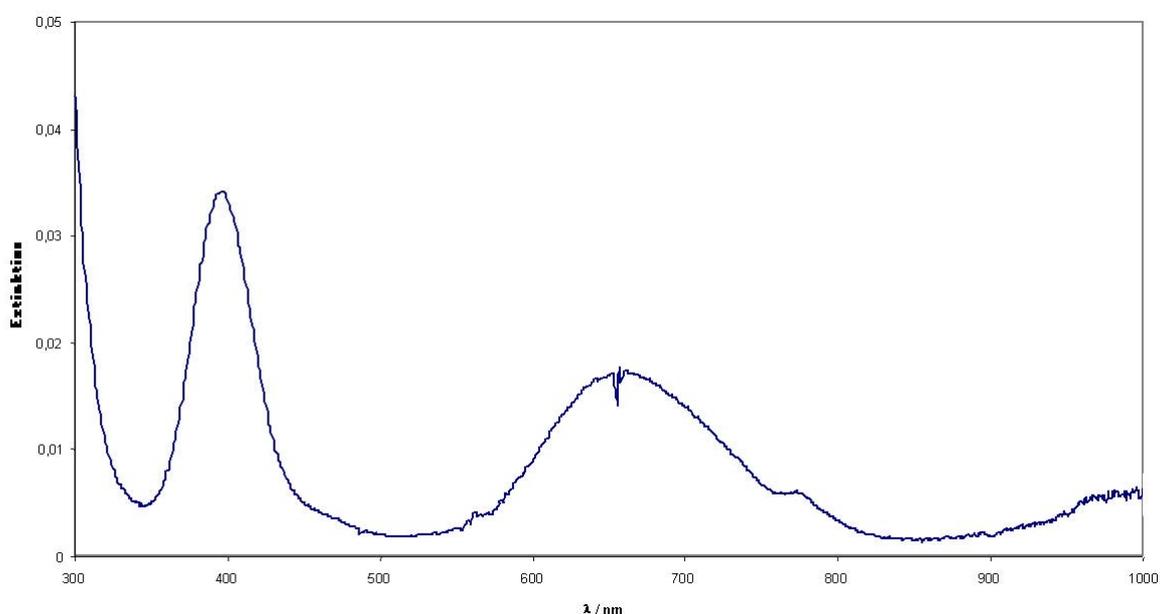
<sup>44</sup> K. Håkansson, A. Wehnert, *J. Mol. Biol.*, **1992**, *228*, 1212-1218.

Vergleicht man die in Abb. 13 und Abb. 15 dargestellten Strukturmodelle, so sieht man, dass Co(II) sich jeweils in einem verzerrt oktaedrischem  $N_3O_3$ -Polyeder befindet. Der Ligand 4-TIP<sup>iPr</sup> besetzt die Fläche, die im Enzym von den drei Histidin Aminosäuren belegt wird, der Nitrate-Ligand steht an der Stelle des isoelektronischen Bicarbonats und Wasser ist durch ein Methanolkölekül ersetzt.

Der wesentliche Unterschied besteht in der Größe der  $N_3$ -Fläche, d.h. dem Biss des Liganden bzw. der drei Histidine. Die drei N-Co-N-Winkel sind mit etwa  $100^\circ$  im Enzym signifikant größer als in **3c**·2Et<sub>2</sub>O.

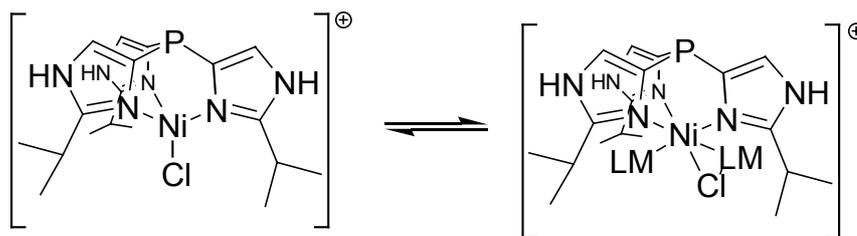
### 2.2.3 Komplexe des Nickels

Durch Reaktion von dunkelgrünem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $4\text{-TIP}^{i\text{Pr}}$  erhält man eine hellgrüne, paramagnetische Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ni}(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeOH}$  (**4b**). Der Komplex ist luftstabil und gut löslich in Methanol und Ethanol, schlechter in Isopropanol und kaum in Tetrahydrofuran. Das in Methanol aufgenommene UV/Vis-Spektrum zeigt zwei schwache Banden bei 396 nm und im Bereich zwischen 600 und 750 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $34 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $17 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Das Spektrum hat den typischen Habitus oktaedrisch koordinierter Nickel(II)-Komplexe.

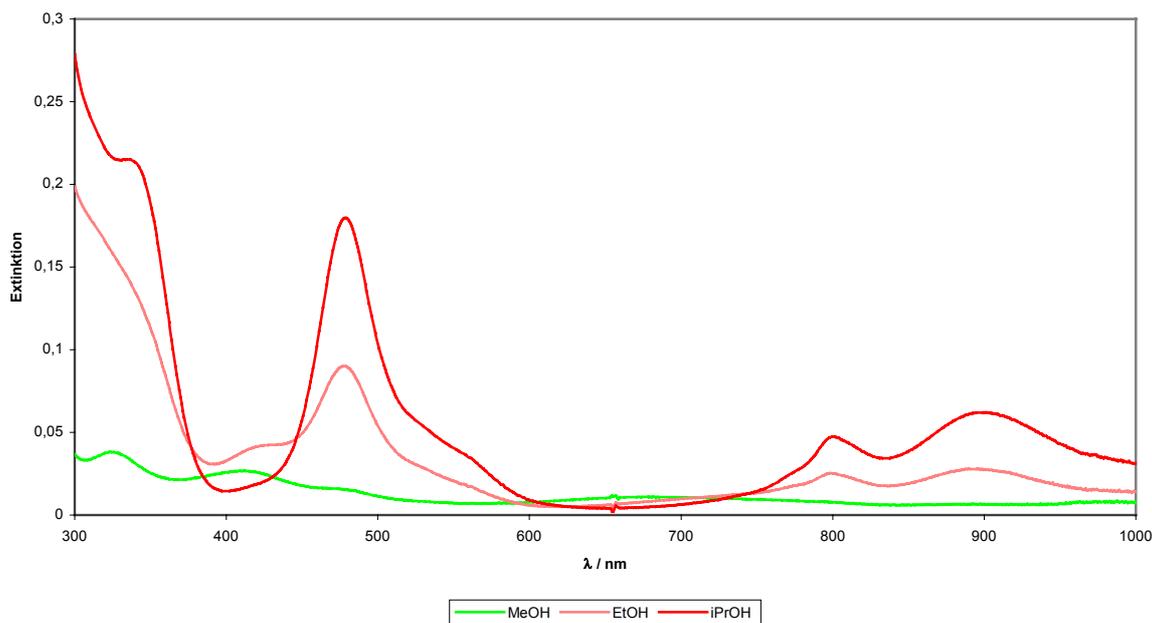


**Abb. 16:** UV/Vis-Spektrum von **4b** in Methanol.

Analog erhält man durch Reaktion von gelb-grünem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $4\text{-TIP}^{i\text{Pr}}$  in Methanol eine hellgrüne Lösung, aus der durch Eindiffusion von Diethylether rote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Ni}(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  (**4a**·MeOH) isoliert werden können. In Abb. 18 sind die in Methanol, Ethanol und Isopropanol aufgenommenen UV/Vis-Spektren dargestellt.



**Abb. 17:** Gleichgewicht zwischen der tetraedrischen und oktaedrischen Nickel(II)spezies in Lösung (LM = Lösungsmittel).

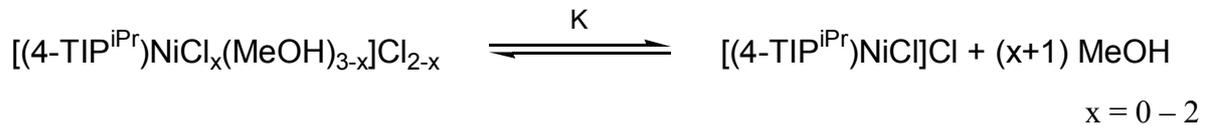


**Abb. 18:** UV/Vis-Spektren von **4a** in Methanol, Ethanol und Isopropanol.

Ein Vergleich mit den literaturbekannten vier- und sechsfach koordinierten Komplexen  $[(\text{Tp}^{\text{tBu}})\text{NiCl}]$  und  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{thf})]^{45}$  zeigt, dass in Methanol **4b** hauptsächlich als oktaedrisch koordinierter Komplex mit Absorptionsmaxima bei 415 nm ( $\epsilon = 31 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und 696 nm ( $\epsilon = 11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) vorliegt. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Lösungsmittels nimmt die Intensität dieser Banden ab und es bilden sich eine intensitätsstarke Bande bei 475 nm mit einer Schulter zwischen 550 und 570 nm, sowie zwei Banden bei 800 und 900 nm aus. Besonders die Bande bei 475 nm ist charakteristisch für tetraedrische Nickel(II)-Komplexe.

<sup>45</sup> R. Han, A. Looney, K. McNeill, G. Parkin, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, *J. Inorg. Biochem.*, **1993**, *49*, 105-121.

Der Komplex **4a** zeigt in methanolischer Lösung Thermochromie. Das Gleichgewicht zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination von **4a** wurde temperaturabhängig in Methanol verfolgt. Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich dieses in Richtung der tetraedischen Form. Geht man von der Gleichgewichtsreaktion



aus und bezieht die in Näherung unveränderte Konzentration des Lösungsmittels Methanol mit in die Gleichgewichtskonstante  $K$  ein, so kann  $K$  als Quotient der Extinktionskoeffizienten bei 475 und 416 nm bestimmt werden.

$$K = \frac{\varepsilon_{475}(T_d)}{\varepsilon_{416}(O_h)} \quad \text{Gl. 1}$$

Nach *VAN'T HOFF* und *GIBBS-HELMHOLTZ* berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  nach

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{Gl. 2}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Gl. 3}$$

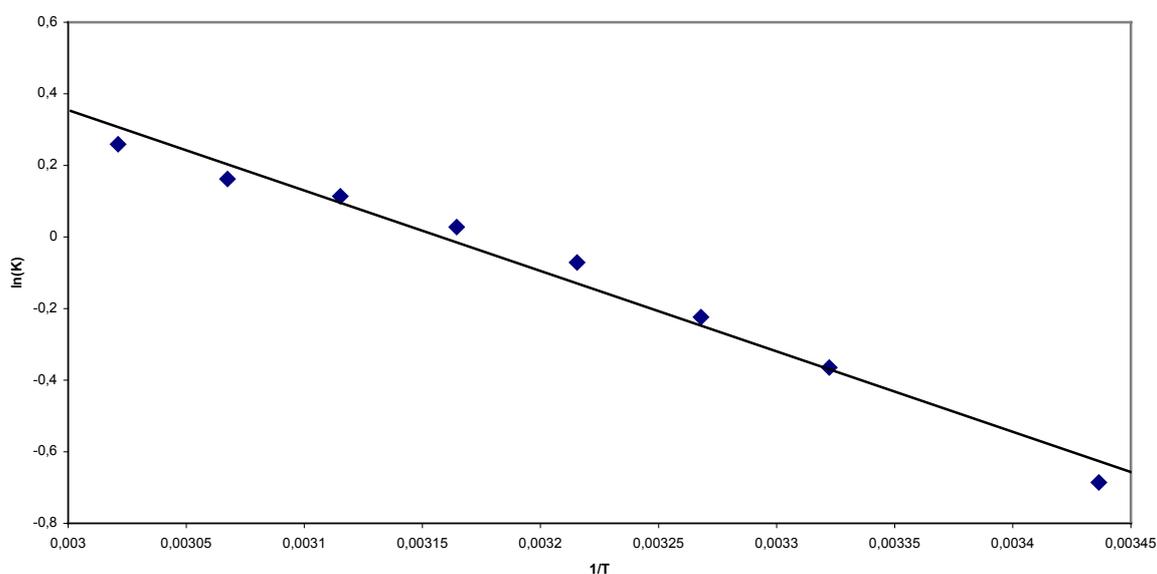
Somit erhält man

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Gl. 4}$$

Durch Auftragung von  $\ln K$  gegen  $1/T$  (Abb. 19) erhält man  $\Delta H$  aus der Steigung und  $\Delta S$  aus dem Achsenabschnitt der Geraden. Die für das Gleichgewicht zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination von **4a** ermittelten Parameter ergeben sich zu  $\Delta H^0 = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^0 = 60 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Durch die Temperaturerhöhung werden zum einen die molekul internen Schwingungen und Rotationen erhöht. So werden auch die drei Isopropylgruppen der Imidazolyringe schneller rotieren und somit den sterischen Anspruch um das Nickelion erhöhen.

Zum anderen bestimmen entropische Faktoren die Temperaturabhängigkeit von Reaktionen maßgeblich. Die Solvation von freiem Chlorid nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Ebenfalls werden bei dem Koordinationswechsel von  $KZ = 6$  zu  $KZ = 4$  zwei (Lösungsmittel-)Moleküle frei. Diese Faktoren bestimmen den positiven Wert der freien Reaktionsentropie.



**Abb. 19:** *ARRHENIUS*-Auftragung.

Die Aufweitung der Koordinationszahl von  $KZ = 4$  zu  $KZ = 6$  ist auch für den Übergang quadratisch-planar zu oktaedrisch an  $Ni^{2+}$  zu beobachten. Die bekanntesten Vertreter sind die sogenannten *LIFSCHITZ*-Salze, Komplexe von  $Ni(II)$  mit substituierten Ethylendiaminen. Hier wurde beobachtet, dass diese Verbindungen in Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie z.B. Temperatur, Gegenwart bestimmter Anionen und Lösungsmittel manchmal blau und paramagnetisch und manchmal gelb und diamagnetisch sind. Dieses Verhalten war lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen; es handelt sich auch hier um die Aufweitung der Koordinationszahl von  $KZ = 4$  zu  $KZ = 6$  durch Anlagerung weiterer Liganden (Lösungsmittel oder koordinierende Anionen).<sup>46</sup>

<sup>46</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1988**, 749-750.

### 2.2.3.1 Die Kristallstruktur von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)NiCl]Cl (**4a**)

Die Kristallstruktur von **4a** konnte nicht mit einem befriedigenden  $R_f$ -Wert bestimmt werden. Es ist jedoch gesichert, dass das Ni(II)-Ion tetraedrisch von 4-TIP<sup>iPr</sup> und einem Chloroliganden koordiniert ist, völlig analog zu den Strukturen der Chlorokomplexe **3a** und **6a**. Die Fehlordnung wird auch hier durch Lösungsmittelmoleküle hervorgerufen, die ungeordnet in den Hohlräumen des Kristalls eingeschlossen sind.

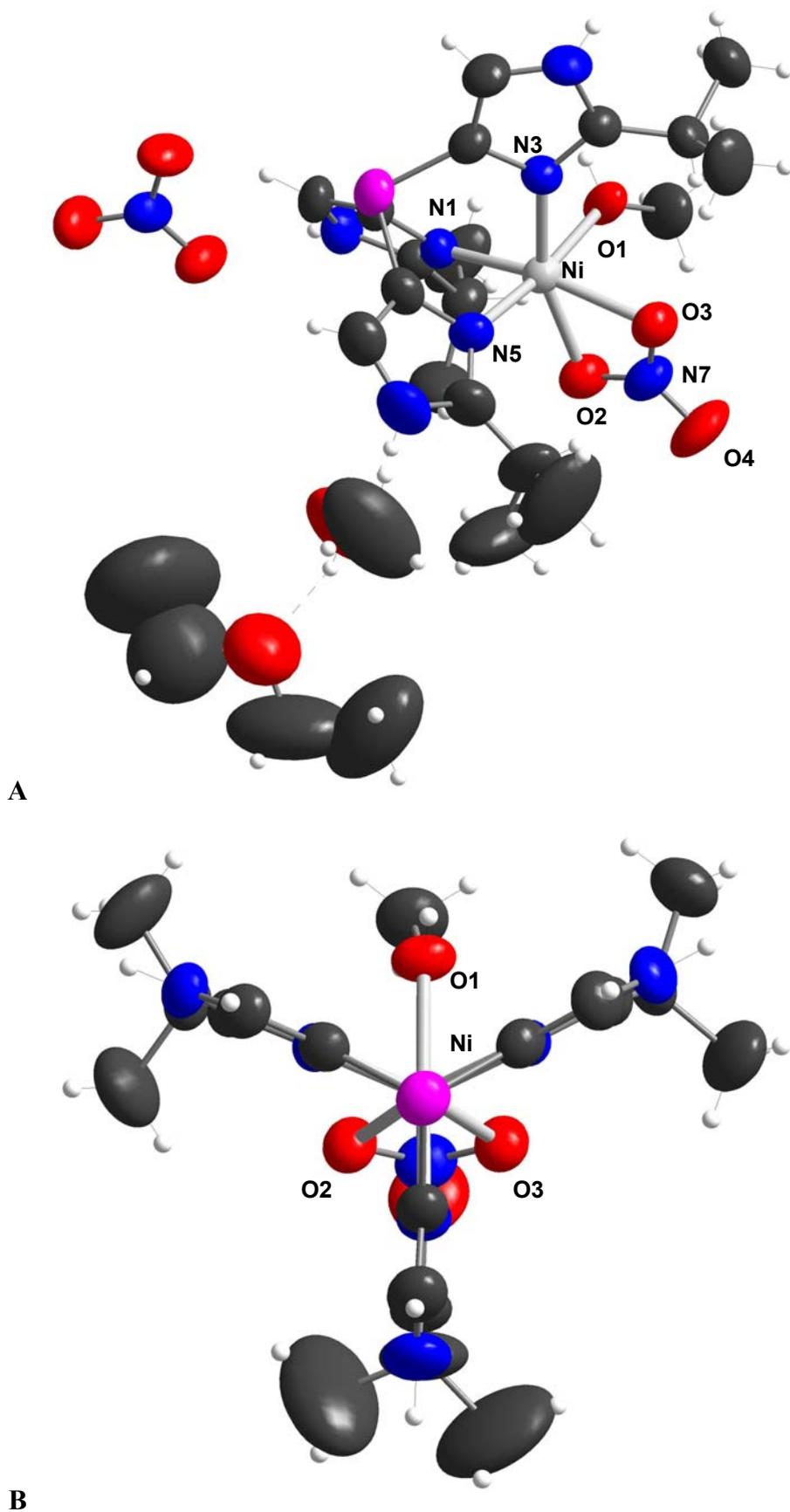
### 2.2.3.2 Die Kristallstruktur von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Ni(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O·MeOH (**4b**·Et<sub>2</sub>O·MeOH)

**4b**·Et<sub>2</sub>O·MeOH kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur des Komplex-Kations in **4b**·Et<sub>2</sub>O·MeOH ist isostrukturell zu der des in **3b**·2Et<sub>2</sub>O. Das Nickel-Ion befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. 4-TIP<sup>iPr</sup> koordiniert facial und die N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordination wird durch ein Molekül Methanol sowie den bidentat koordinierenden Nitrate-Liganden vervollständigt (Abb. 20). In der Festkörperstruktur zeigen sich durch Wasserstoffbrückenbindungen geordnete Lösungsmittelmoleküle; eine Imidazol-NH-Funktion bindet an ein Methanol, das seinerseits eine Wasserstoffbrücke zu einem Molekül Diethylether ausbildet.

Der Bindungsmodus des Nitrate-Liganden ist auch hier als bidentat anzusehen; die Differenz der Ni-O-Bindungslängen beträgt 0.002 Å und die Differenz der Dihedralwinkel 0.43° (Tab. 11).

**Tab. 11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Ni(MeOH)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> (**4b**).

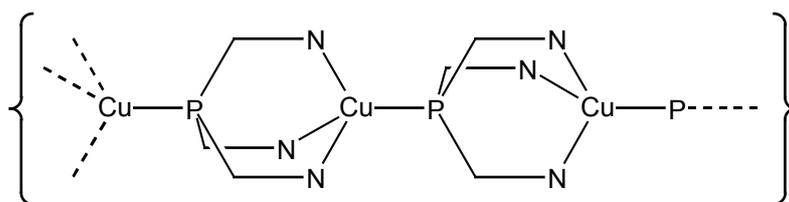
Ni1-N1	2.037(3)	Ni1-O1	2.149(20)
Ni1-N3	2.034(3)	Ni1-O2	2.125(3)
Ni1-N5	2.104(3)	Ni1-O3	2.127(3)
N1-Ni1-N3	96.23(11)	O2-N7-O3	115.25(32)
N1-Ni1-N5	88.41(11)	O2-N7-O4	123.24(34)
N3-Ni1-N5	89.48(11)	O3-N7-O4	121.47(34)



**Abb. 20:** Diamond Plot von  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Ni}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$  (**4b**·Et<sub>2</sub>O·MeOH). (thermische Ellipsoide bei 20% Wahrscheinlichkeit). **A)** Ni<sup>2+</sup> in oktaedrischer Koordinationsumgebung; **B)** Sicht entlang der P-Co-Achse des Kations  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Ni}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)]^+$ .

## 2.2.4 Kupfer – flexibles Koordinationsverhalten und Koordinationspolymere

Der Ligand 4-TIP<sup>iPr</sup> bildet Komplexe mit Kupfersalzen der Oxidationsstufen +I und +II. Es zeigten sich die Komplexe mit Kupfer(I)-salzen als nicht beständig und nur schwer zu analysieren. Insbesondere die Umsetzung von 4-TIP<sup>iPr</sup> mit [Cu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in Methanol verdeutlicht dies. Die Reaktion wurde analog zu der von *SORRELL* beschriebenen Synthese von [Cu(Pim<sup>iPr2</sup>)CH<sub>3</sub>CN]BF<sub>4</sub> durchgeführt.<sup>47</sup> Nach Zugabe von Diethylether kann ein weißer Feststoff isoliert werden. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die Signale für den Liganden und PF<sub>6</sub><sup>-</sup> im Verhältnis 1:1, im IR-Spektrum ist keine Bande für die ν<sub>CN</sub>-Schwingung zu sehen. Das FAB-Massenspektrum weist den Molekülpeak des Kations (4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu<sup>+</sup> auf. Da sich der Feststoff nach dem Trocknen nur schlecht in Methanol und Acetonitril löst, kann es sich um ein Koordinationspolymer mit in Abb. 21 dargestellter Struktur handeln.



**Abb. 21:** Mögliche Struktur von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu]<sup>+</sup>.

Bei den Versuchen den Feststoff erneut in Lösung zu bringen, färbte sich die Lösung mit der Zeit grünlich. Vermutlich reichen Spuren von Feuchtigkeit, um das Metall zu oxidieren oder aber das Cu(I) disproportioniert.

Um einen Vergleich mit ähnlichen tripodalen N<sub>3</sub>-Donor Phosphanliganden zu haben, wurden Reaktionen von Trispyridylphosphan Ppy<sub>3</sub> mit Cu(I) untersucht.

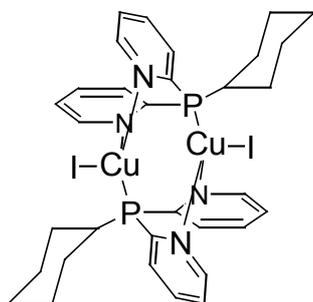
Das Koordinationsverhalten des tripodalen tetradentaten Liganden Ppy<sub>3</sub> wurde gegenüber zweiwertigen Metallionen wie Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> eingehend untersucht.<sup>48</sup> In allen Fällen bilden sich Bisligand-Komplexe des Typs [(Ppy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M]<sup>2+</sup>. Kürzlich publizierte *DRIESS* eine Arbeit über das ambidente Koordinationsverhalten von Cyclohexylbis(2-pyridyl)phosphan CyP(py)<sub>2</sub>.<sup>49</sup> Es bilden sich mit Cu(I) und Ag(I) zweikernige Komplexe,

<sup>47</sup> T.N. Sorrell, W.E. Allen, P.S. White, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 952-960.

<sup>48</sup> T. Astley, M.A. Hitchman, F.R. Keene, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1845-1851.

<sup>49</sup> M. Driess, F. Franke, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2661-2668.

wobei zwei Liganden die Metallzentren sowohl über die *P*-Donoren als auch über die *N*-Donoren in einer „head-to-tail“ Anordnung koordinieren (Abb. 22).

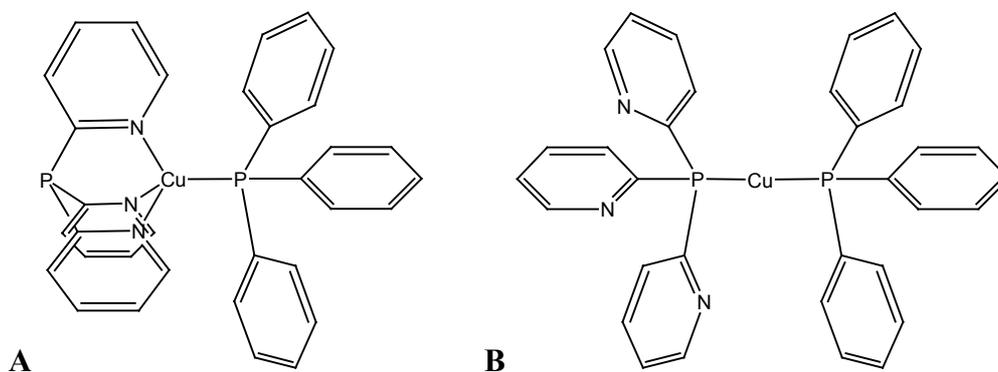


**Abb. 22:** Die Struktur des dimeren Komplexes  $[\text{Cu}_2\{\text{CyP}(\text{py})_2\}_2\text{I}_2]$ .<sup>49</sup>

Gibt man zu einer Lösung von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  in MeCN eine Lösung von einem Äquivalent  $\text{Ppy}_3$  in MeCN, färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nach ca. 10 min. bildet sich ein rein weißer Niederschlag. Gibt man zu dieser Lösung (nach ca. 1 h) eine Lösung von einem Äquivalent  $\text{PPh}_3$  in MeCN zu, geht der Niederschlag langsam wieder in Lösung.

Wahrscheinlich ist die Bildung der unlöslichen Niederschläge auf die Bildung von Koordinationspolymeren zurück zu führen. Der Ligand  $\text{Ppy}_3$  kann, wie in Abb. 21, sowohl als tripodaler *N,N,N*-Donor-, als auch als *P*-Donorligand fungieren.

Wird ein weiterer Ligand wie  $\text{PPh}_3$  angeboten, kann die polymere Struktur aufgebrochen werden.

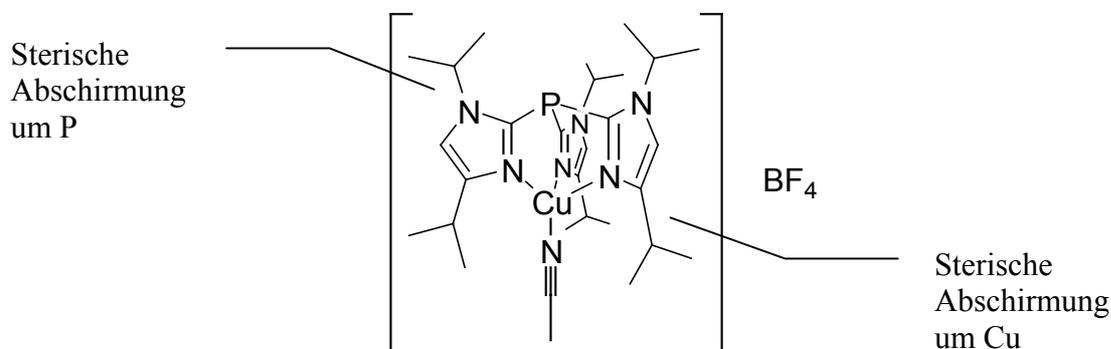


**Abb. 23:** Mögliche Strukturen für das Kation  $[(\text{Ppy}_3)\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ . **A)**  $\text{Ppy}_3$  als *N,N,N*-Donor; **B)**  $\text{Ppy}_3$  als *P*-Donor.

Die in Abb. 23 dargestellten Strukturen **A** und **B** für das Kation  $[(\text{Ppy}_3)\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$  stellen Bindungsisomere dar. Der Ligand  $\text{Ppy}_3$  kann sowohl als tridentater  $N,N,N$ -Donor, als auch als monodentater  $P$ -Donor fungieren.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale. Das Septett bei  $-143$  ppm ist dem Gegenion  $\text{PF}_6^-$  zuzuordnen. Die beiden stark verbreiterten Singulets bei  $2$  und  $-21$  ppm gehören zu koordiniertem  $\text{Ppy}_3$  und  $\text{PPh}_3$ .

*SORRELL* beobachtete keine Bildung von polymeren Strukturen. Der Ligand  $\text{P}(\text{im}^{i\text{Pr}2})_3$  schirmt durch die *iso*-Propylgruppen an den Imidazolstickstoffen das Phosphoratom ab und verhindert so eine Koordination des Phosphors an das  $\text{Cu(I)}$ -Ion (Abb. 24).



**Abb. 24:** Der Komplex  $[\text{P}(\text{im}^{i\text{Pr}2})_3\text{Cu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ . Die Isopropylgruppen an C4 schirmen das  $\text{Cu}^+$ -Ion und die an N1 das Phosphoratom sterisch ab.

Das Koordinationsverhalten von  $4\text{-TIP}^{i\text{Pr}}$  gegenüber  $\text{Cu(I)}$  ähnelt dem von  $\text{Ppy}_3$ . Dieser Ligand kann im Gegensatz zu  $\text{P}(\text{im}^{i\text{Pr}2})_3$  sowohl als  $N$ - als auch als  $P$ -Donor fungieren, was auf die fehlende sterische Abschirmung des  $P$ -Donorzentrums zurück zu führen ist.

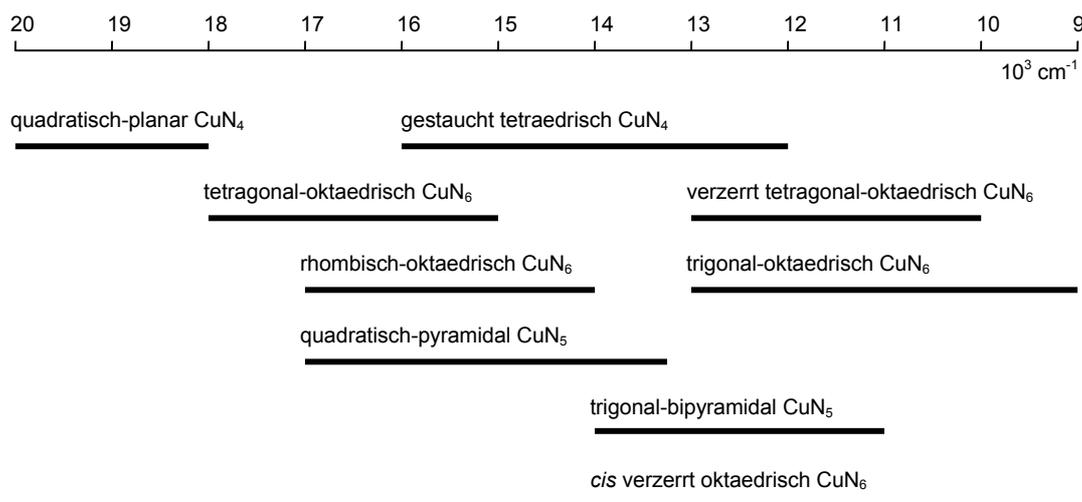
Mit  $\text{Cu(II)}$ -Salzen bilden sich stabile Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{LCuX}_2$ . Der dunkelgrüne Chloro-Komplex  $(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CuCl}_2$  **5a** ist hygroskopisch. Durch Reaktion dieses Komplexes in Methanol mit  $\text{NaOH}$  bildet sich eine dunkelgraue Suspension. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen dunkelblauen Feststoff, der in Wasser gut, in Methanol und Chloroform nicht löslich ist.

Im IR-Spektrum zeigt sich eine scharfe Bande bei  $3606\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für freie, nicht an H-Brücken beteiligte OH-Gruppen ist. In dem dimeren hydroxidverbrückten

Komplex  $[(\text{Pim}^{i\text{Pr}2})\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2(\text{BF}_4)_2]$  finden sich Banden bei 3586 und 3566  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>50</sup> Für  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$  liegen die terminalen  $\nu_{\text{OH}}$  im Bereich 3660 – 3545  $\text{cm}^{-1}$ ; für verbrückendes OH ( $\mu_2$  und  $\mu_3$ ) findet man Banden im Bereich 3590 – 3530  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>51</sup>

Der Nitrate-Komplex  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$  **5b** kann durch langsame Diffusion von Diethylether in die methanolische Lösung als  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Cu}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH}$  kristallisiert werden. Das UV/Vis-Spektrum der methanolischen Lösung von **5b** zeigt zwei Banden; eine sehr intensive bei 285 nm ( $\epsilon = 11994 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und eine schwächere Bande bei 784 nm ( $12755 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 784 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer Schulter bei 900 nm ( $11100 \text{ cm}^{-1}$ ). Ersterer Übergang ist den Heteroaromaten zuzuordnen.

Eine Aussage über Koordinationszahl und/oder –geometrie ist anhand dieser Werte nicht möglich, da der Bereich von 11000 bis 13000  $\text{cm}^{-1}$  nicht charakteristisch ist (Abb. 25). Erst durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von **5b** bestimmt werden.



**Abb. 25:** Energiebereiche der Absorptionsmaxima für ähnliche  $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_x$ -Chromophore.<sup>52, 53</sup>

<sup>50</sup> N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 952-960.

<sup>51</sup> G. Davidson, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, **1993**, *26*, 343; ditto, **1987**, *20*, 342; ditto, **1985**, *18*, 317.

<sup>52</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl. **1984**, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

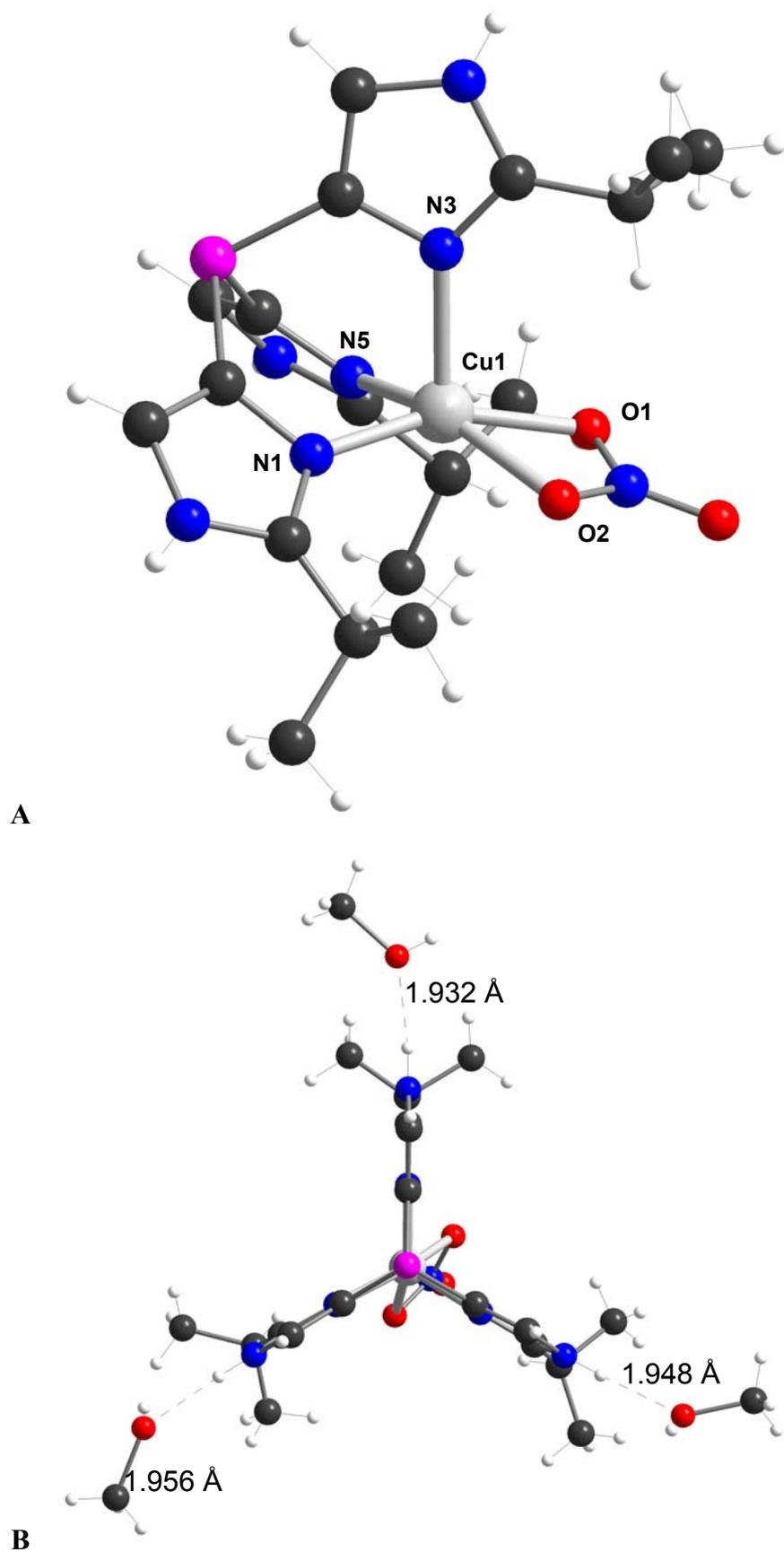
<sup>53</sup> B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 1196.

### 2.2.4.1 Die Kristallstruktur von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>·3MeOH (**5b**·3MeOH)

Die Kristalle von **5b** weisen je nach Betrachtungswinkel eine gelbe bis grasgrüne Farbe auf. Die Kristallstruktur des Cu(II)-Nitrato-Komplexes **5b**·3MeOH unterscheidet sich deutlich von den der bereits besprochenen Co(II)- und Ni(II)-Nitrato-Komplexen **3c**·2Et<sub>2</sub>O und **4b**·Et<sub>2</sub>O·MeOH. Die Koordinationsgeometrie wird am besten als quadratisch-pyramidal beschrieben. Die basale Ebene der Pyramide wird durch die beiden *O*-Atome des bidentat koordinierenden Nitrato-Liganden sowie der *N*-Atome N1 und N5 des 4-TIP<sup>iPr</sup>-Liganden aufgespannt. Die Bindung zu dem apikalen N3 ist etwas elongiert (Tab. 12).

**Tab. 12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>·3MeOH (**5b**·3MeOH).

Cu1-N1	1.977(5)	Cu1-O1	2.005(6)
Cu1-N3	2.122(5)	Cu1-O2	2.019(6)
Cu1-N5	2.003(5)		
N1-Cu1-N3	93.5(2)	N1-Cu1-N5	93.0(2)
N3-Cu1-N5	94.8(2)	N1-Cu1-O2	99.7(2)
N3-Cu1-O1	104.9(3)	N3-Cu1-O2	110.0(3)
N5-Cu1-O1	98.9(3)	O1-N7-O2	112.6(6)
O1-N7-O3	123.0(8)	O2-N7-O3	124.4(8)

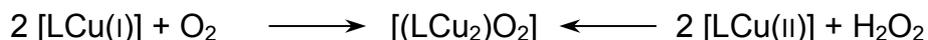


**Abb. 26:** Diamond-Plot des Kations  $[4\text{-TIP}^{\text{Pr}}\text{Cu}(\text{NO}_3)]^+$ . **A)**  $\text{Cu}^{2+}$  in quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebung; **B)** Sicht entlang der P-Cu-Achse. Jedes der drei Imidazol-H-Atome bindet ein Methanol-Molekül über H-Brücken.

### 2.2.4.2 Untersuchungen zur O<sub>2</sub>-Bindung<sup>54</sup>

Lösungen von 4-TIP<sup>iPr</sup> und [Cu(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in Methanol sind in Konzentrationen unterhalb 0.2 mol·L<sup>-1</sup> ohne Niederschlagsbildung stabil. Leitet man in eine auf -78 °C gekühlte Lösung Sauerstoff ein, so ist UV/Vis-spektroskopisch keine Veränderung zu beobachten. Erst bei Temperaturen oberhalb von -30 °C verfärbt sich die Lösung grün; die charakteristischen Absorptionsbanden bei 350 und 550 nm, die bei der Oxygenierung von [(Pim<sup>iPr2</sup>)Cu(NCMe)]BF<sub>4</sub> beobachtet und dem Peroxo-Komplex [(Pim<sup>iPr2</sup>)Cu]<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zugeordnet werden, konnten nicht beobachtet werden. Entfernt man bei tiefer Temperatur direkt nach Sauerstoffeinleitung das Lösungsmittel, so zeigen sich die unveränderten <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren des Edukts.

In Abb. 27 sind bekannte Zugangsrouten zu Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexen skizziert. Durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Tp-Kupfer(II)-Komplexen konnte von *MORO-OKA* erstmals side-on-koodiniertes O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>) nachgewiesen werden.<sup>55,56</sup>

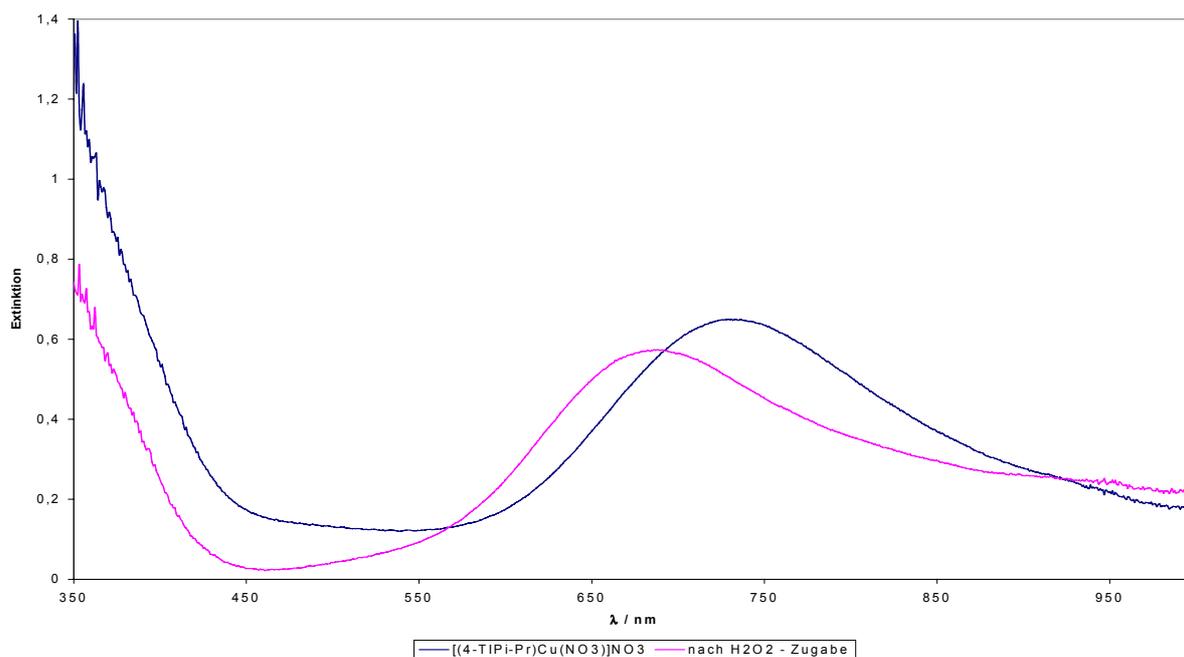


**Abb. 27:** Zugangsrouten zu Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexen.

<sup>54</sup> T. Sellnau, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2003**.

<sup>55</sup> Y. Moro-Oka, K. Fujisawa, N. Kitajima, *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67:2, 241-248.

<sup>56</sup> S. Hikichi, H. Komatsuki, N. Kitajima, M. Akita, M. Mukai, T. Kitagawa, Y. Moro-Oka, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 266-267.



**Abb. 28:** UV-Vis Spektren von **5b** in Methanol, sowie nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu dieser Lösung.

Wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  30 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu einer 2 M Lösung von **5b** in Methanol gegeben, ändert sich die Farbe der Lösung kaum. Wie in Abb. 28 zu sehen, erfährt nach der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe das Absorptionsmaximum eine hypsochrome Verschiebung von 730 zu 690 nm. Allerdings kann daraus nicht auf die Bildung irgendeines Kupfer- $\text{O}_2^{\text{n-}}$ -Komplexes geschlossen werden. Besonders die Absorptionsmaxima bekannter  $\text{O}_2^{\text{n-}}$ -Komplexe mit unterschiedlichem Bindungsmuster liegen bei anderen Wellenlängen (Tab. 13).

**Tab. 13:** Absorptionsmaxima verschiedener Kupfer(II)- $\text{O}_2^{\text{n-}}$ -Komplexe.<sup>57</sup>

Komplex	Bindungsmodus	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$
$[\text{Tp}^{\text{iBu, iPr}}\text{Cu}(\text{O}_2)]$	$\eta^2 \text{O}_2^-$	352, 510
$[(\text{Tp}^{\text{iPr}2})_2\text{Cu}_2(\text{O}_2)]$	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2 \text{O}_2^{2-}$	349, 551
$[(\text{bppa})\text{Cu}(\text{OOH})]^+$	$\eta^1 \text{OOH}^-$	380, 660, 830
$[(\text{tmpa})\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$	<i>trans</i> - $\mu\text{-}1,2 \text{O}_2^-$	440, 525, 590
$[(\text{H-XYL-O})\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^+$ <sup>58</sup>	unsym. $\mu\text{-}1,2 \text{O}_2^{2-}$	392, 510, 642

<sup>57</sup> Verwendete Abkürzungen: bppa: Bis[(6-pivaloylamido)-2-pyridylmethyl](2-pyridylmethyl)amin, tmpa: Tris[(2-pyridyl)methyl]amin, H--YL-O: Tetrakis[(2-(2-pyridyl)ethyl)bis-2,6aminomethyl]phenol.

<sup>58</sup> M. Suzuki et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200-202, 1005-129.

## 2.2.5 Komplexe des Zinks

Der Ligand 4-TIP<sup>iPr</sup> bildet mit Zinksalzen Komplexe der Zusammensetzung [LZnX]X, wobei unter Umständen noch Lösungsmittelmoleküle an das zentrale Zink koordiniert sein können. Die Komplexe sind löslich in Methanol, Ethanol, weniger gut in *iso*-Propanol und unlöslich in Ethern sowie halogenierten Lösungsmitteln. Besonders ist die Löslichkeit in Alkohol/Wasser-Gemischen hervorzuheben (Alkohol = Methanol, Ethanol). Hier sind die Komplexe bis zu einem Verhältnis Alkohol/Wasser von 50/50 gut löslich.

Durch die Koordination des Liganden an das Zinkion erfährt das <sup>31</sup>P-NMR-Signal eine Hochfeld-Verschiebung um 26 ppm.

**Tab. 14:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der dargestellten Zink-Komplexe (in Methanol[D<sub>4</sub>]).

Komplex	$\delta^1\text{H} / \text{ppm}$			$\delta^{31}\text{P} / \text{ppm}$
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>im</sub>	
[(4-TIP <sup>iPr</sup> )ZnCl]Cl ( <b>6a</b> )	1.39	3.62	7.55	- 106
(4-TIP <sup>iPr</sup> )Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6b</b> )	1.34	3.42	7.53	- 106
(4-TIP <sup>iPr</sup> )Zn(OAc) <sub>2</sub> ( <b>6c</b> )	1.35	3.47	7.53	- 106
“ZnOH”	1.38	3.51	7.55	- 106

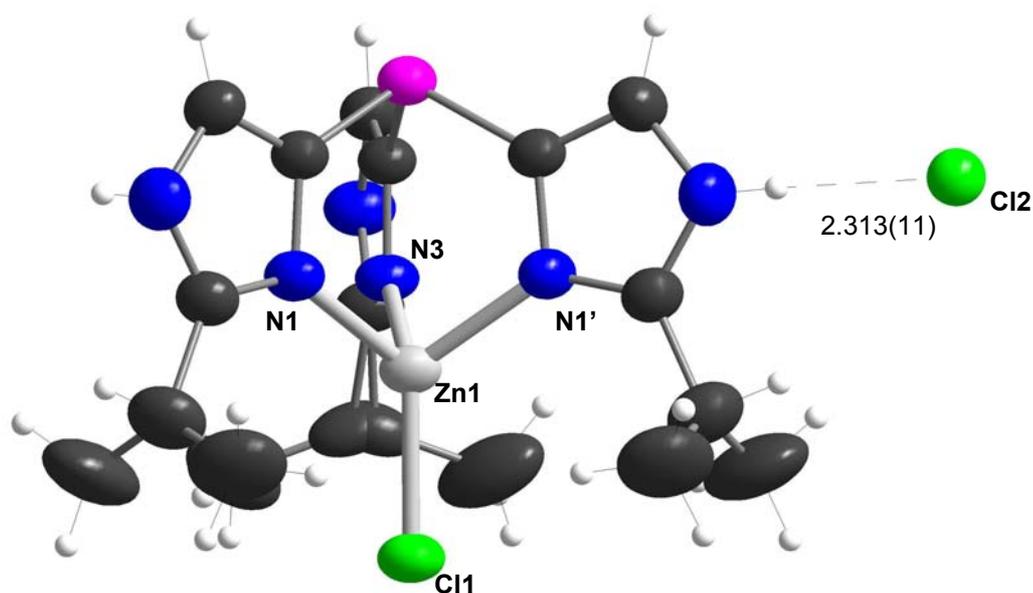
### 2.2.5.1 Die Kristallstruktur von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)ZnCl]Cl·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O (6a·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O)

Der Komplex **6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/m*. In Abb. 29 ist das Komplex-Kation [(4-TIP<sup>iPr</sup>)ZnCl]<sup>+</sup> und das über eine Imidazolyl-NH-Wasserstoffbrücke gebundene Chlorid-Gegenion dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tab. 15 zusammengefasst. Das Zinkatom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre.

Ebenso wie der isostrukturelle Co(II)-Komplex **3a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O bildet **6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O einen supramolekularen Verband, der durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplex-Kationen [(4-TIP<sup>iPr</sup>)ZnCl]<sup>+</sup> und den Chlorid-Gegenionen gebildet wird.

**Tab. 15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [(4-TIP<sup>Pr</sup>)ZnCl]Cl·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O (**6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O).

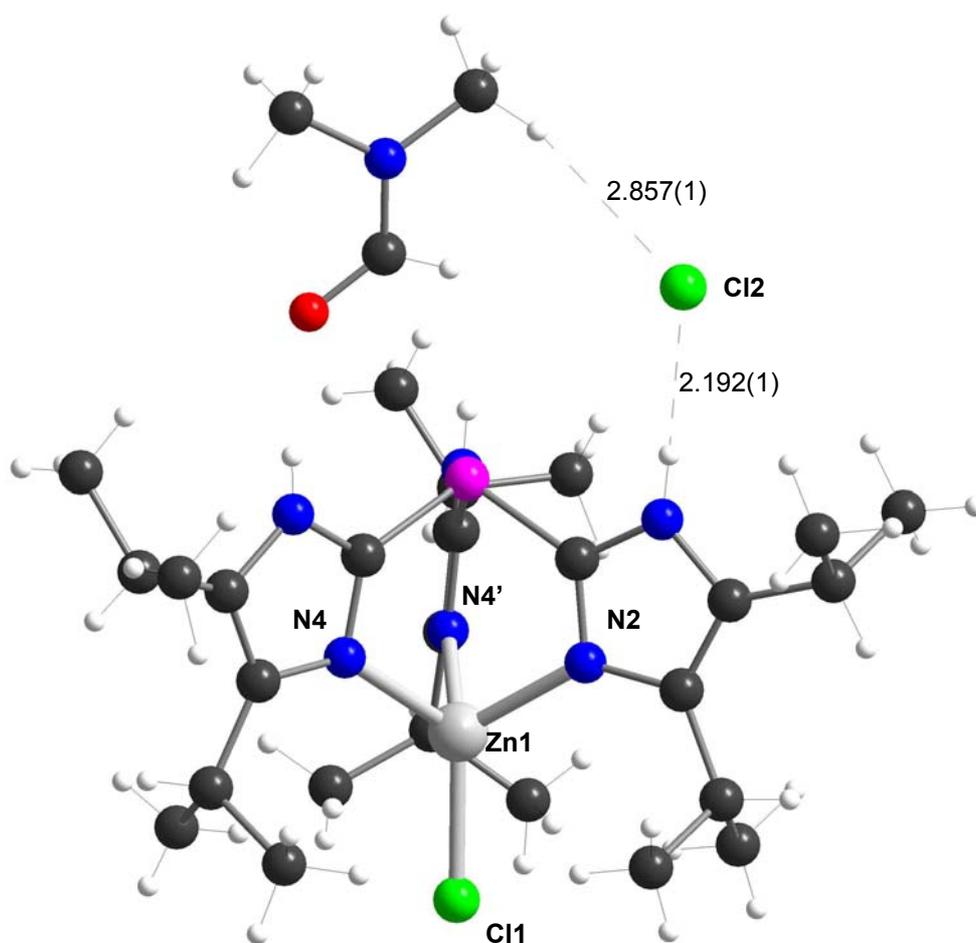
Zn1-N1	2.003(13)	Zn1-N3	1.995(16)
Zn1-Cl1	2.160(2)		
N1-Zn1-N1'	92.90(18)	N1-Zn1-Cl1	123.40(13)
N1-Zn1-N3	94.48(12)	N3-Zn1-Cl1	120.47(17)



**Abb. 29:** Diamond Plot von [(4-TIP<sup>Pr</sup>)ZnCl]Cl in **6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O.

**Tab. 16:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tris(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphan]dichlorozink(II)-Bis[*N,N*-dimethylformamid].<sup>59</sup>

Zn1-N2	2.057	Zn1-N4	2.057
Zn1-Cl1	2.170		
N2-Zn1-N4	94.28	N2-Zn1-Cl1	119.76
N4'-Zn1-N4	96.49	N4'-Zn1-Cl1	121.75



**Abb. 30:** Diamond Plot von [Tris(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphan]dichlorozink(II)-Bis[*N,N*-dimethylformamid].<sup>59</sup>

Die Zn-N-Bindungslängen und N-Zn-N-Winkel von **6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O stimmen mit denen in der Kristallstruktur von [Tris(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphan]dichlorozink(II)-Bis[*N,N*-dimethylformamid] überein (Tab. 15 und Tab. 16).<sup>59</sup>

Im Gegensatz zu **6a**·MeOH·2.5H<sub>2</sub>O bildet [Tris(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphan]dichlorozink(II)-Bis[*N,N*-dimethylformamid] keinen supramolekularen Verband aus. Die beiden co-kristallisierten DMF-Moleküle solvatisieren das freie Chlorid-Ion, das nur zu einem Komplex-Kation eine Wasserstoffbrücke ausbildet.

Ein weiterer interessanter Unterschied ist die Stellung der Isopropylgruppen der beiden Komplexe im Festkörper. In **6a** weisen die Methylgruppen von dem zentralen Zinkatom weg, wohingegen in der von *READ* und *JAMES* bestimmten Kristallstruktur die Methylgruppen die sterisch ungünstigere Konformation in Richtung des Zentralatoms einnehmen. Dies kann jedoch auch Fehlordnung der Isopropylgruppen im Kristall zurück zu führen sein.

<sup>59</sup> R.J. Read, M.N.G. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6947-6952.

### 2.2.5.2 Untersuchungen zur Darstellung eines Zink-Hydroxo-Komplexes

Zur Synthese von Zink-Hydroxo- oder Zink-Aquo-Komplexen wird in der Regel ein Zinksalz mit schwach koordinierendem Anion eingesetzt. Eine geeignete Möglichkeit ist die Umsetzung von Ligand mit  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und KOH in Methanol.<sup>60</sup> Vereinigt man die Lösungen von 4-TIP<sup>iPr</sup> und  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit KOH in Methanol, so bildet sich sofort  $\text{KClO}_4$  als feiner, farbloser Niederschlag. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen Feststoff, der die typischen <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren für Zinkkomplexe des Liganden zeigt (Tab. 14). Das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum weist Peaks auf, die  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Zn}(\text{ClO}_4)]^+$  bei  $m/z = 523$  und  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Zn-H}]^+$  bei  $m/z = 423$  zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum ist keine scharfe Bande oberhalb von  $3600\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, allerdings findet sich eine Schulter bei  $3515\text{ cm}^{-1}$ . Eine eindeutige Zuordnung zu einer OH-Schwingung ist nicht möglich.

---

<sup>60</sup> M. Ruf, K. Weiss, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 135-136.

## 2.2.6 Komplexe des Cadmiums

Cadmium zeigt ein ähnliches Koordinationsverhalten wie Zink, sowohl in Bezug auf die bevorzugt koordinierten Liganden als auch auf die Koordinationsgeometrie. Daher kann es dieses in biologischen Systemen ersetzen; in allen bekannten zinkhaltigen Metalloenzymen kann das native Zink durch Cadmium substituiert werden. Das diamagnetische Cadmium kommt in den beiden Isotopen  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{113}\text{Cd}$  vor, die beide einen Spin  $I = \frac{1}{2}$  tragen.

Die  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-chemischen Verschiebungen sind sehr empfindlich gegenüber der Natur, Anzahl und Geometrie der koordinierenden Liganden. Dies drückt sich besonders in dem Bereich der beobachteten chemischen Verschiebungen in der  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektroskopie aus, der über 900 ppm umfasst.

**Tab. 17:**  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-chemische Verschiebungen.

Verbindung	Donoratome	$\delta$ / ppm
$(\text{Tp}^*)_2\text{Cd}$	6 N	202 <sup>61</sup>
$(\text{Tp}^{\text{Ph}})_2\text{Cd}$	6 N	194 <sup>61</sup>
$\text{Im}_6\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	6 N	238 <sup>62</sup>
CA	3 N, O	~ 200 - 250
$[(\text{Pim}^{\text{iPr, Bu}})\text{Cd}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$	3 N, 2 O	169 <sup>63</sup>
<b>7c</b>	<b>3 N, (3) O</b>	<b>111</b>
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{edta})$	2 N, 4 O	117, 107 <sup>62</sup>
$[(\text{EtS})_4\text{Cd}]^{2-}$	4 S	648 <sup>64</sup>

In der Regel findet sich die  $^{113}\text{Cd}$ -Resonanz im Bereich von – 125 bis 0 ppm wenn nur *O*-Liganden koordiniert sind; sind sowohl *O*-Liganden als auch *N*-Liganden koordiniert, wird sie in den Bereich zwischen 0 und 300 ppm tieffeldverschoben. Werden *O*-Liganden durch *N*-Liganden ausgetauscht, verschiebt sich die  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-chemische Verschiebung

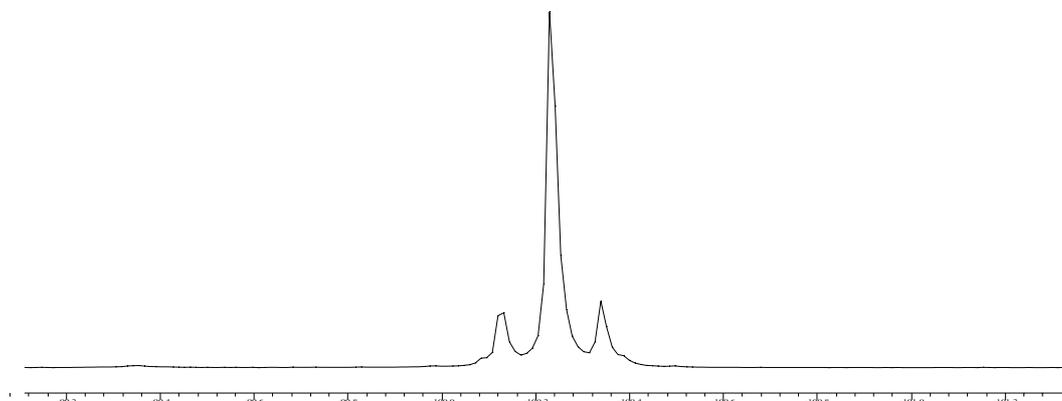
<sup>61</sup> D.L. Reger, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, *21*, 1-28.

<sup>62</sup> P.G. Mennitt, M.P. Shatlock, V.J. Bartuska, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2087-2091.

<sup>63</sup> C. Kimblin, V.J. Murphy, T. Hascall, B.M. Bridgewater, J.B. Bonanno, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 967-974.

<sup>64</sup> G.K. Carson, P.A.W. Dean, M.J. Stillman, *Inorg. Chem. Acta*, **1981**, 59-71.

sukzessive zu tieferem Feld, sodass eine qualitative Abschätzung der koordinierten Liganden (bei gleichbleibender Koordinationszahl und –geometrie) möglich ist.<sup>65</sup>



**Abb. 31:** <sup>113</sup>Cd-NMR-Spektrum von **7c**, das Signal liegt bei 111 ppm.

Wie in Abb. 31 zu sehen ist, liegt die <sup>113</sup>Cd-Resonanz von **7c** bei 111 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^3J_{\text{Cd-P}} = 44$  Hz. Dies spricht für eine Koordination des Cadmiums durch die drei Stickstoffdonoren des Liganden und zusätzliche Koordination von Sauerstoffdonoren. Dabei handelt es sich, wie bereits bei anderen Nitrate-Komplexen des 4-TIP<sup>iPr</sup>-Liganden beschrieben, um koordinierendes Nitrat und sehr wahrscheinlich weiteres koordiniertes Lösungsmittel, die eine oktaedrische Koordinationsumgebung bilden.

---

<sup>65</sup> P. Laszlo (Ed.), *NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol 2: Chemically and biochemically important elements*, Academic Press, New York, London, **1983**.

## 2.3 Zusammenfassung

Der neue tripodale Ligand Tris[2-isopropylimidazol-4(5)-yl]phosphan 4-TIP<sup>iPr</sup> wurde synthetisiert und charakterisiert. 4-TIP<sup>iPr</sup> bildet mit einer Reihe von Metallen Komplexverbindungen in guten Ausbeuten. Die Übergangsmetalle der ersten Periode Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) werden durch 4-TIP<sup>iPr</sup> ausschließlich im tripodalen N<sub>3</sub>-Modus koordiniert. Der Koordinationsmodus gegenüber Cu(I) konnte noch nicht geklärt werden.

Die Kristallstrukturen der Komplexe [(4-TIP<sup>iPr</sup>)MCl]Cl mit M = Co (**3a**), Ni (**4a**), Zn (**6a**) weisen im Festkörper supramolekulare Strukturen auf, die durch NH-Cl-HN H-Brücken aufgebaut werden. Die Strukturen sind isostrukturell und haben röhrenartige Hohlräume, die mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.

Einige der dargestellten Komplexe zeigen Thermochromie. Die Aktivierungsparameter für den Übergang von KZ = 6 nach 4 bei Temperaturerhöhung wurden für [(4-TIP<sup>iPr</sup>)NiCl]Cl (**4a**) bestimmt zu  $\Delta H^0 = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^0 = 60 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

In den Nitratokomplexen [(4-TIP<sup>iPr</sup>)M(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]NO<sub>3</sub>, M = Co (**3c**), Ni(**4b**), sind die Metalle oktaedrisch koordiniert. Für M = Co konnte gezeigt werden, dass sowohl in Lösung, als auch im Festkörper Ligandenaustausch möglich ist, der in analoger Weise bei Co(II)-substituierter CA zu beobachten ist. Die Strukturen der Nitratokomplexe von Co(II), Ni(II) und Cu(II) konnten kristallographisch bestimmt werden. Die <sup>113</sup>Cd-NMR-chemische Verschiebung des analogen Cadmium-Komplexes **7c** spricht auch hier für eine N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordinationsumgebung. Alleine im Kupfer-Komplex [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> (**5b**) zeigt das Metall eine verzerrt pyramidale N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Geometrie. In allen Fällen ist der Nitratoligand bidentat koordiniert.

### 3 Weitere Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan-Liganden

Um den oben vorgestellten Liganden besser in seinen koordinativen Fähigkeiten einordnen zu können, wurden weitere Liganden aus der Klasse der Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphate entwickelt. Sie unterscheiden sich in den Substituenten in 2-Position der Imidazolylringe.

#### 3.1 Darstellung von Tris[2-*tert*-butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>*t*Bu</sup>) (8)

Das 2-*tert*-Butylimidazol wird durch *RADZISZEWSKI*-Reaktion aus Glyoxal, Ammoniak und Pivalaldehyd synthetisiert.<sup>66</sup> Nach Schützen mit Chlormethoxymethylether, Lithiierung, Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> und anschließender Entschützung erhält man den freien Liganden 4-TIP<sup>*t*Bu</sup> (8).

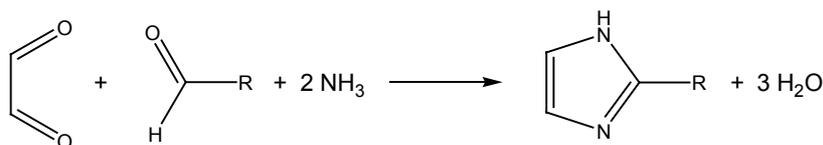


Abb. 32: *RADZISZEWSKI*-Reaktion.

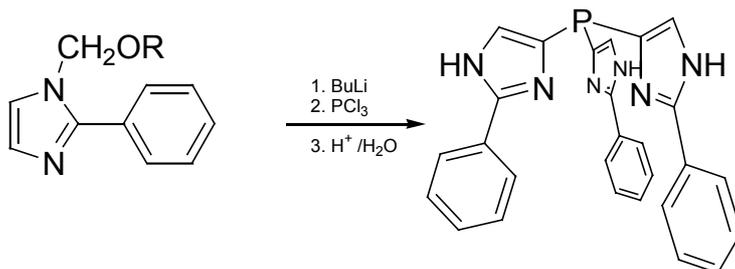
Dieser bildet, ebenso wie 4-TIP<sup>*i*Pr</sup>, mit zweiwertigen Übergangsmetallen bereitwillig Komplexe.

Die Kristalle dieser Verbindungen lagern wahrscheinlich ebenfalls Lösungsmittel ein; bei dem Versuch Kristalle von [(4-TIP<sup>*t*Bu</sup>)CoCl]Cl für die Röntgenstrukturanalyse zu präparieren, zerflossen diese, sobald sie mechanisch leicht belastet wurden.

<sup>66</sup> M. Akiyama, Y. Hara, M. Tanabe, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, **1978**, 288-292.

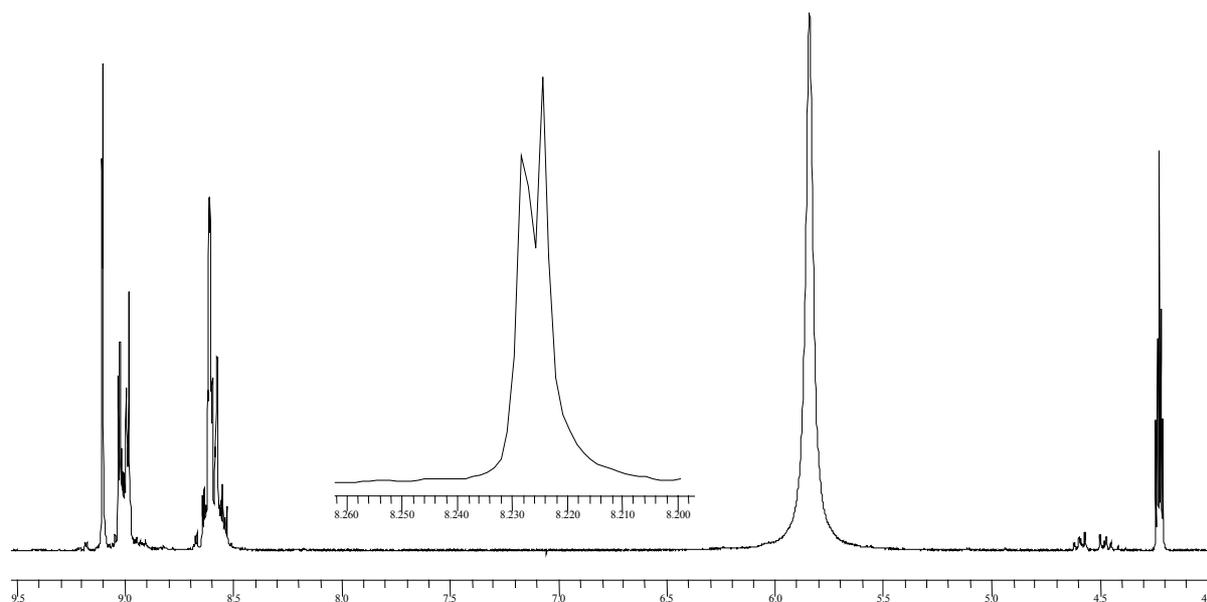
### 3.2 Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>Ph</sup>) (**12**)

Die Synthese von 1-Diethoxymethyl- oder 1-Diethoxymethyl-2-phenylimidazol gelang nicht. Die Schutzgruppen der Wahl sind hier vom Alkoxymethyl-Typ. Durch Umsetzung von 2-Phenylimidazol mit Natriumhydrid und Chlormethylmethyl bzw. -ethylether<sup>67</sup> erhält man die MOM- bzw. EtOM-geschützten Imidazole. Diese lassen sich nach Lithiierung und Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> in thf mit Mineralsäure entschützen.



**Abb. 33:** Syntheseweg zur Darstellung von 4-TIP<sup>Ph</sup> (R = Me, Et).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** zeigt neben den beiden Multipletts der Phenylprotonen bei 7.7 und 8.1 ppm ein Dublett für die Imidazolylprotonen bei 8.23 ppm. Die Aufspaltung von 0.8 Hz erfolgt durch die Kopplung mit dem zentralen Phosphoratom.



**Abb. 34:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-TIP<sup>Ph</sup> **12** (die Signale bei 3.4 und 5.0 ppm stammen von nicht vollständig deuteriertem [D<sub>4</sub>]Methanol, um 4.5 ppm ist eine leichte Verunreinigung zu erkennen).

<sup>67</sup> R. Breslow, J.J. Hunt, R. Smiley, T. Tarnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5337-5342.

Synthesebedingt fällt der Ligand 4-TIP<sup>Ph</sup> nach dem Entschützen mittels konzentrierter Salzsäure als Hydrochlorid an. Um die freie Base zu erhalten, wurde das Hydrochlorid mit Silber(I)-oxid in Ethanol umgesetzt. Die heterogene Reaktion liefert jedoch nicht den freien Liganden, sondern einen Silber(I)-Komplex von 4-TIP<sup>Ph</sup>. Dieser zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Dublett bei -38 ppm und im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum einen Peak bei  $m/z = 567$  (18) mit dem typischen Isotopenmuster für einen einkernigen Silberkomplex [(4-TIP<sup>Ph</sup>)Ag]<sup>+</sup>. Die Kopplungskonstante von  $J_{AgP} = 227$  Hz spricht für eine Koordination des Silbers über das Phosphoratom des Liganden. Des Weiteren ist eine vierfache Koordination des Silbers anzunehmen, da die Kopplungskonstante von Silber-Phosphan-Komplexen mit steigender Koordinationszahl deutlich abnimmt. Die Ursache für die Abnahme der <sup>1</sup>J<sub>AgP</sub>-Werte ist die Verringerung des *s*-Charakters der Ag-P-Bindung.<sup>68</sup>

Die Oxidation zum Phosphanoxid **14** mit Wasserstoffperoxid erfolgt quantitativ. Es weist ein Signal bei -8 ppm im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum auf, im FAB-Massenspektrum zeigen sich die Fragmente [**14**+H]<sup>+</sup> und [**14**+Na]<sup>+</sup> bei  $m/z = 477$  bzw. 499 und im IR-Spektrum findet sich bei 1227 cm<sup>-1</sup> eine Bande für  $\nu_{P=O}$ .

---

<sup>68</sup> S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 3 (1993), Thieme, New York, Stuttgart.

### 3.2.1 Kristallstruktur von $[(4\text{-TIP}^{\text{Ph}})\text{Co}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 2\text{MeOH}$ (15)

15 kristallisiert analysenrein aus Methanol/Diethylether. Die hellvioletten Kristalle sind partiell meroedrisch verzwilligt;<sup>69</sup> es war nicht möglich, eine Kristallstruktur von guter Qualität zu erhalten. Die erhaltenen Daten sprechen für das Vorliegen zweier unterschiedlicher Komplexe in der Elementarzelle.<sup>70</sup>

In den beiden Komplexen wird das zentrale  $\text{Co}(\text{II})$ -Ion jeweils facial von  $4\text{-TIP}^{\text{Ph}}$  und einem bidentaten Nitrato-Liganden koordiniert. Die Koordinationsgeometrie ist für die Hälfte der Komplexe verzerrt trigonal-bipyramidal; die andere Hälfte der Komplexe weist verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, die wie in **3c** durch Koordination eines Methanolmoleküls erreicht wird.

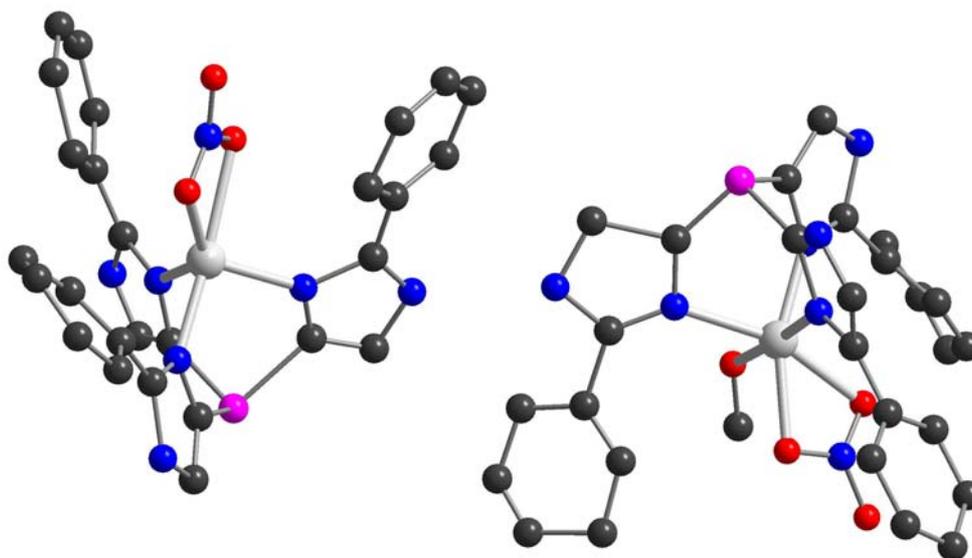


Abb. 35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 15.

<sup>69</sup> a) J. Simon, G. J. Reiß, U. Bergsträßler, H. Heydt, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2067-2073; b) M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, G. J. Reiß, R. Vincente, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1681-1683; c) M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, G. J. Reiß, R. Vincente, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1624-1627.

<sup>70</sup> W. Frank, G. Reiß, persönliche Mitteilung.

### 3.3 Versuch der Darstellung von Tris[2-methylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>Me</sup>) (17)

Entsprechend der allgemeinen Darstellung von 4-TIP<sup>R</sup> wird die Synthese von Tris[2-methylimidazol-4(5)-yl]phosphan ausgehend von lithiiertem 1-Ethoxymethyl-2-methylimidazol und PCl<sub>3</sub> durchgeführt. 1-Ethoxymethyl-2-methylimidazol ist nach *BRESLOW* durch Umsetzung von 2-Methylimidazol mit Kalium-*tert*-butanolat und Chlormethylethylether in thf darstellbar. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im Feinvakuum destilliert. Die Reaktion dieses geschützten Imidazols sollte nach Lithiierung, Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> und Entschützung zum Liganden 4-TIP<sup>Me</sup> führen.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt jedoch das Vorliegen eines Reaktionsgemisches an, aus dem der Ligand nicht isoliert werden konnte. Das Signal bei -73 ppm könnte dem geschützten Liganden 4-TIP<sup>Me</sup> zugeordnet werden. Die weiteren Signale können Spezies entsprechen, die durch Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit unterschiedlich lithiierten Verbindungen entstehen. So ist neben der Ringlithiierung hier auch die Lithiierung der Methylgruppe des 1-Ethoxymethyl-2-methylimidazols möglich. Da diese Reaktion für jeden der drei Substituenten denkbar ist, erhält man theoretisch vier mögliche Produkte.

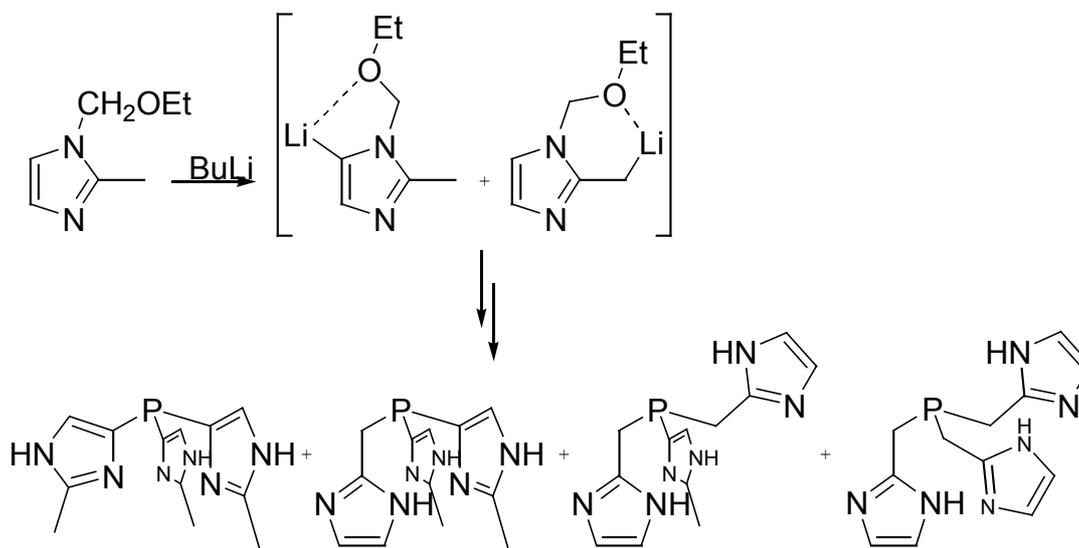


Abb. 36: Mögliche Nebenprodukte des Synthese.

### 3.4 Darstellung von Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP) (18)

In Abb. 37 sind die versuchten Syntheserouten zur Darstellung des in 2-Position unsubstituierten Liganden 4-TIP dargestellt. Da die Aciditäten der Imidazolprotonen in der Reihenfolge  $2 \gg 5 > 4$  abnimmt, kann die selektive Lithiierung in 5(4)-Position nicht ohne weiteres erfolgen. Zum einen kann die 2-Position für eine Lithiierung durch Einführen der Thiophenylgruppe blockiert werden. Diese könnte im Weiteren durch Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit wurde von *KATRITZKY* berichtet. Hier wird durch direkte Lithiierung mittels *tert.*-Butyllithium 4(5)-Bromimidazol in das Imidazol-1,4-dianion überführt, wodurch die Synthese einer Reihe von 4(5)-substituierten Imidazolen gelang.<sup>71</sup> Als dritte Möglichkeit bietet sich der Halogen-Metall-Austausch an. Durch die sterisch sehr anspruchsvolle Tritylgruppe werden sowohl die 2- als auch die 5-Position von 4-Iod-1-tritylimidazol abgeschirmt, so dass sich mit *GRIGNARD*-Reagenzien selektiv die 4-Magnesiumimidazolderivate bilden.<sup>72</sup>

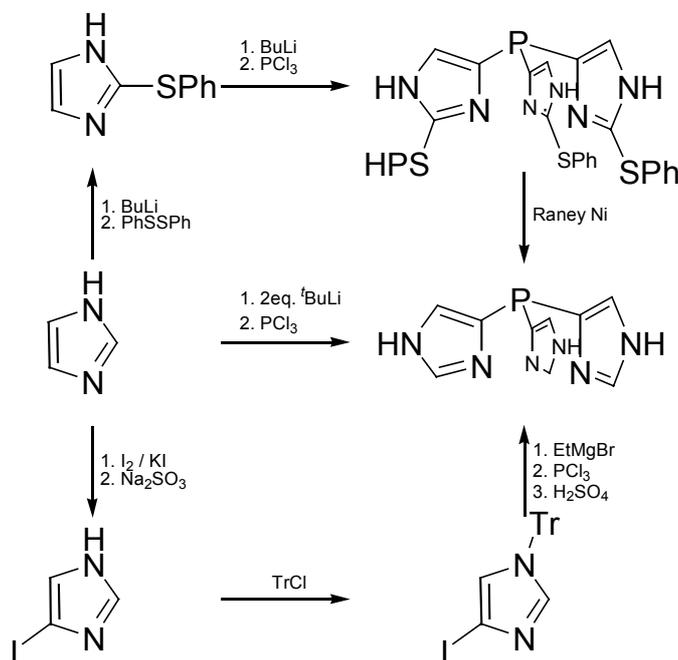


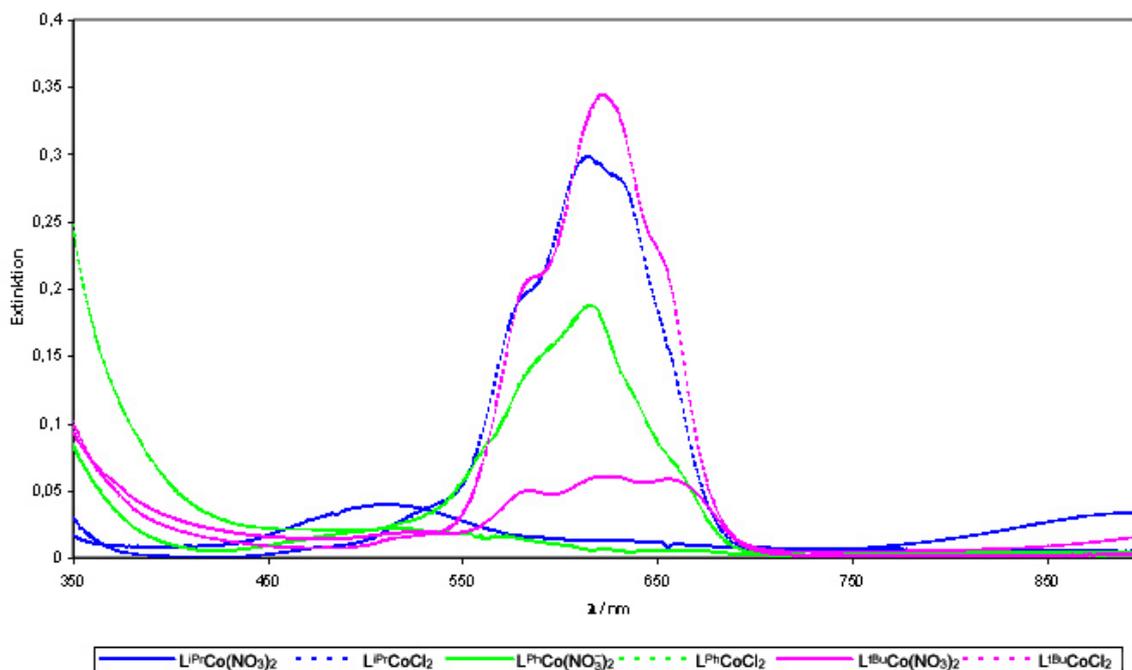
Abb. 37: Mögliche Syntheserouten zu 4-TIP.

<sup>71</sup> A.R. Katritzky, J.J. Slawinski, F. Brunner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 1139.

<sup>72</sup> J.P. Collman, M. Zhong, Z. Wang, *Organic Letters*, **1999**, 1(6), 949-951.

#### 4 Vergleich der UV/Vis-Spektren der Co(II)-Komplexe von 4-TIP<sup>iPr</sup>, 4-TIP<sup>Ph</sup> und 4-TIP<sup>tBu</sup>

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Liganden 4-TIP<sup>iPr</sup>, 4-TIP<sup>Ph</sup> und 4-TIP<sup>tBu</sup> in Gegenwart verschiedener Co(II)-Salze zeigt, dass in den Chloro-Komplexen das Co(II) jeweils tetraedrisch koordiniert vorliegt (Abb. 38). Die Spektren der Liganden 4-TIP<sup>iPr</sup> und 4-TIP<sup>Ph</sup> weisen Absorptionsmaxima im Bereich von 450 bis 550 nm auf, was für oktaedrische Koordination spricht, wie bereits für 4-TIP<sup>iPr</sup> in Kapitel 2.2.2 diskutiert. Das UV/Vis-Spektrum von 4-TIP<sup>tBu</sup> in Gegenwart von Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt neben einer Schulter bei ca. 430 nm drei Übergänge bei 585, 625 und 660 nm. Dies deutet darauf hin, dass durch die *tert.*-Butylgruppen ausreichend sterischer Druck ausgeübt wird, um eine tetraedrische Koordination auch in Methanol zu ermöglichen.



**Abb. 38:** Vergleich der UV/Vis-Spektren der Liganden 4-TIP<sup>iPr</sup>, 4-TIP<sup>Ph</sup> und 4-TIP<sup>tBu</sup> in Gegenwart von Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. CoCl<sub>2</sub>.

## 5 Diskussion

Durch Verwendung der MOM-Schutzgruppe konnten die Liganden 4-TIP<sup>*t*Bu</sup> **8** und 4-TIP<sup>Ph</sup> **12** dargestellt werden. Die Umsetzung von MOM-geschütztem 2-Methylimidazol zu 4-TIP<sup>Me</sup> **17** verlief nicht einheitlich, was auf konkurrierende Deprotonierung des Imidazolringes und der Methylgruppe schließen lässt. Um den in 2-Position nicht substituierten Liganden 4-TIP **18** zugänglich zu machen, musste die Schutzgruppen-Strategie geändert werden. So kann die Trityl-Schutzgruppe die Positionen 2 und 5 blockieren, so dass in 4-Position Halogen-Metallaustausch möglich wird.

Es konnten zwar die Cobalt(II)- und Zink-Chlorokomplexe (4-TIP<sup>*t*Bu</sup>)MCl<sub>2</sub> **10** und **11** dargestellt und kristallisiert werden, doch sind die Kristalle bei der Präparation für die Röntgenstrukturbestimmung mechanisch nicht stabil.

Der Nitrato-Komplex [(4-TIP<sup>Ph</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> **15** zeigt eine interessante Kristallstruktur. Im Kristall liegen eine verzerrt trigonal-bipyramidal und verzerrt oktaedrisch koordinierte Spezies nebeneinander vor. Die Anlagerung eines Methanolmoleküls und die Aufweitung der Koordination von KZ = 5 auf KZ = 6 sind hier anscheinend energetisch nicht stark unterschiedlich.

Der Vergleich der UV/Vis-Spektren von CoCl<sub>2</sub> bzw. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Gegenwart der Liganden 4-TIP<sup>R</sup>, mit R = *i*Pr, *t*Bu und Ph, zeigt, dass in Methanol alle Chlorokomplexe tetraedrische Koordination um Co(II) aufweisen. Die Nitratokomplexe von 4-TIP<sup>*i*Pr</sup> und 4-TIP<sup>Ph</sup> weisen in Lösung oktaedrische Koordination auf, im Gegensatz zu dem des 4-TIP<sup>*t*Bu</sup>-Liganden. Hier üben die sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butylgruppen genügend sterischen Druck aus, dass auch in Methanol eine tetraedrische Koordination zu beobachten ist.

## C. Hydrolase- und Lyaseaktivität der dargestellten Komplexe

### 1 Einleitung

Die Geschwindigkeit  $v$  einer chemischen Reaktion wird durch die zeitabhängige Messung der Konzentrationsänderung der Edukte und/oder der Produkte bestimmt.

Bei den im Folgenden betrachteten Hydrolysereaktionen wurde die Bildung des *p*-Nitrophenols bzw. dessen Anions bei 320 nm bzw. 405 nm UV/Vis-spektroskopisch verfolgt.

Die zwitterionischen Puffer 2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure (CHES) und 3-Morpholinopropansulfonsäure (MOPS) wurden verwendet, da sie geringe Metallbindungskonstanten aufweisen.<sup>73</sup>

Die Messbedingungen der Hydrolyseversuche wurden so gewählt, dass die Kinetiken Zeitgesetzen pseudo-erster Ordnung gehorchen (Gl. 5).

$$-\frac{dc}{dt} = k_{obs.} \cdot c \quad \text{Gl. 5}$$

Mit der Konzentration  $c_0$  zu der Zeit  $t = t_0$  ergibt sich der exponentielle Zusammenhang

$$c = c_0 \cdot e^{-k(t-t_0)} \quad \text{Gl. 6}$$

Die erhaltenen Messkurven werden durch das Programm *Aspect Plus*<sup>74</sup> mittels nichtlinearer Regression nach *GAUSS-NEWTON* durch eine Exponentialfunktion der Form

$$y = a_0 + a_1 \cdot e^{-a_2 \cdot x} \quad \text{Gl. 7}$$

---

<sup>73</sup> a) C. Mohan, *Buffers*; **1999**, Calbiochem-Novabiochem, Darmstadt; b) Q. Yu, A. Kandedgara, Y. Xu, D.B. Rorabacher, *Anal. Biochem.*, **1997**, 253, 50-56.

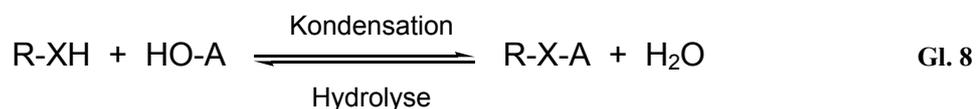
<sup>74</sup> *Aspect Plus*, Spektralanalytische Software, **1997**, Analytik Jena, Jena.

mathematisch angeglichen. Hierbei ist  $a_0$  die erreichte End-Extinktion für den Zeitpunkt  $x = \infty$ ,  $a_1$  die Gesamt-Extinktionsänderung zwischen  $x = 0$  und  $x = \infty$ , sowie  $a_2$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  in  $s^{-1}$ .

## 1.1 Zinkenzyme: Lyasen und Hydrolasen

Wie bereits erwähnt, stellen Lyasen und Hydrolasen den weitaus größten Teil zinkhaltiger Enzyme dar. Neben der Hydratisierung von  $CO_2$  zeigt Carboanhydrase artifizielle Esterase-Aktivität, die auch von anderen Hydrolasen, wie z.B. Thermolysin, gezeigt wird.

Die wesentliche biologische Rolle des Zinks besteht in seiner *LEWIS*-Acidität, d.h. in seiner Fähigkeit Substrate durch Polarisierung zu aktivieren.<sup>75</sup>



z.B. X = NH,	A = C(O)R'	Peptidasen, Lactamasen, Kollagenasen; Dehydratasen
X = O,	A = C(O)R'	Esterasen
X = O,	A = PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Phosphatasen, Nucleasen

Um die synthetisierten Zink-Komplexe von 4-TIP<sup>iPr</sup> **1** auf katalytische Aktivität zu untersuchen, wurden folgende Modellreaktionen ausgewählt:

- Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat (Esterase-Aktivität)
- Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat (Esterase-Aktivität)
- Hydrolyse von Bis(*p*-nitrophenyl)phosphat (Phosphoesterase-Aktivität)

<sup>75</sup> W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., 1995, Teubner Studienbücher, Stuttgart.

## 2 Hydrolyse von *p*-Nitrophenylestern

CA katalysiert neben der Hydratisierung von CO<sub>2</sub> die Hydrolyse einiger Ester, besonders *p*-Nitrophenylacetat (*p*NA). Die Beschleunigung dieser Reaktion durch **6b** wurde bei pH = 8.00, T = 20 °C beobachtet. Unkatalysiert verläuft die Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von  $k = 3.88 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Durch 1 mM **6b** wird die Reaktion um einen Faktor von  $\sim 110$  beschleunigt, man beobachtet eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von  $4.21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Um die Affinität des Substrates zu dem katalytisch aktiven Metallzentrum zu erhöhen, wurde *p*-Nitrophenylpicolinat (*p*NPic) als Substrat gewählt.<sup>76</sup> Der Stickstoffheterozyklus koordiniert als *N*-Donor an das Zinkion, wodurch die folgende Hydrolyse erleichtert wird (Abb. 39). Da das entstehende Picolinat ebenfalls an Zink koordiniert, wurde **6b** in großem Überschuss eingesetzt, um die Kinetik nach pseudo-erster Ordnung auswerten zu können.

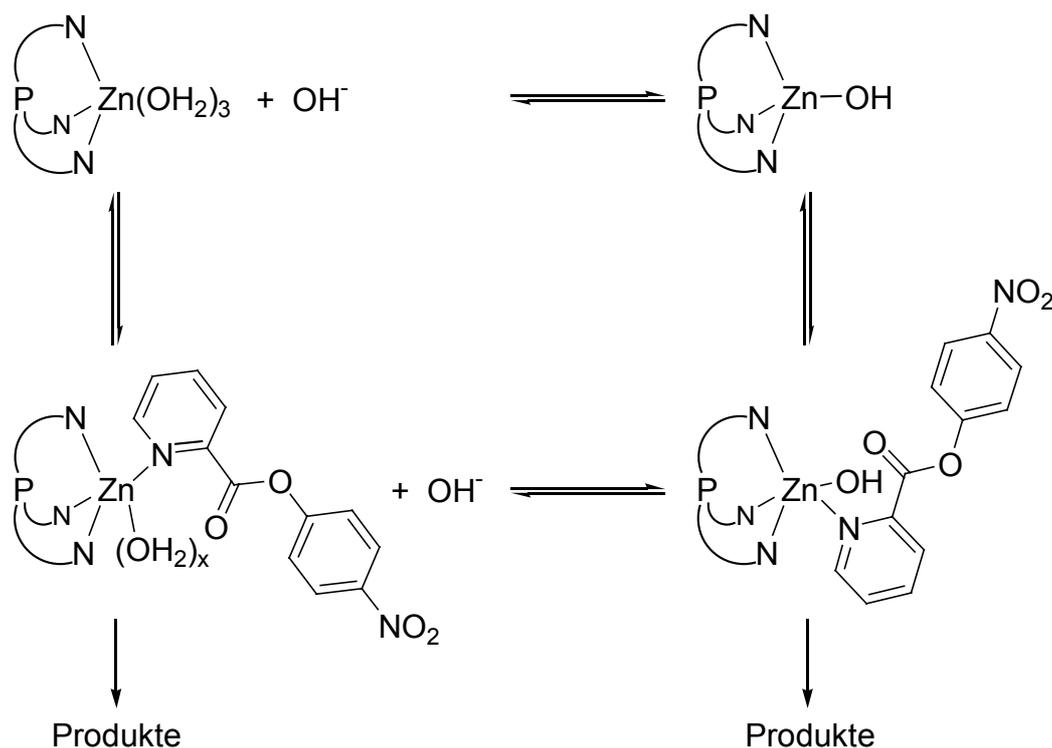


Abb. 39: Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat (*p*NPic).

<sup>76</sup> D.S. Sigman, C.T. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94:5,1724-1730.

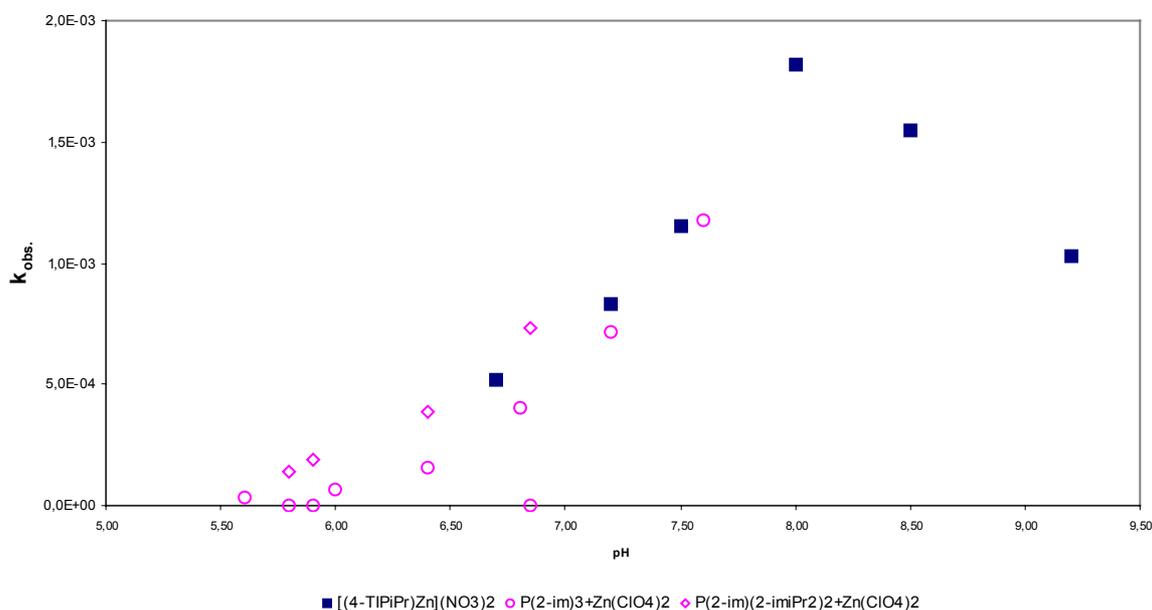
In Tab. 18 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat dargestellt.

Die Bestimmung der Beschleunigung der Hydrolyse durch den Zink-Nitrato-Komplex von 4-TIP<sup>Ph</sup> **5a** war auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

**Tab. 18:** Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat in 80 % Ethanol / H<sub>2</sub>O.<sup>a</sup>

	spontan	$k_{obs.} / s^{-1} \cdot 10^5$ <b>1 + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>b</sup></b>	
6.1	0.63	15.9	16.5
6.7	2.20	42.5	47.6
7.2	1.20	59.4	63.6
7.5	6.45	101	
8.0	7.70	219	149
8.5	21.5	138	111
9.2	113	149	106

a)  $c(p\text{NPic}) = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $c(\text{Kat.}) = 5 \cdot 10^{-4}$  M,  $c(\text{Puffer}) = 0.05$  M,  $c(\text{NaNO}_3) = 0.05$  M,  $T = 20$  °C. b) Die beobachteten Geschwindigkeiten sind identisch wenn **6b** oder ein äquimolares Verhältnis von **1** und Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O eingesetzt werden.



**Abb. 40:** Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat in 80 % Ethanol / H<sub>2</sub>O durch **6b**, Vergleich mit P(im)<sub>3</sub> und P(im)<sub>2</sub>(im<sup>iPr2</sup>).<sup>77</sup>

Der Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von *p*NPic in Gegenwart von Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und den Liganden 4-TIP<sup>iPr</sup> **6** bzw. 4-TIP<sup>iBu</sup> **8** zeigt, dass letztere geringfügig kleiner ist. Dies könnte an der erhöhten sterischen Abschirmung des Zinkions durch die *tert.*-Butylgruppen liegen, wodurch das Substrat schlechter koordiniert werden kann.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs.}$  liegen bei allen verwendeten Tris(imidazolyl)phosphan-Liganden in der gleichen Größenordnung (Abb. 40).<sup>77</sup> Bei den beiden Tris(imidazol-2-yl)phosphan-Liganden P(2-im)<sub>3</sub> und P(2-im)(2-im<sup>iPr2</sup>)<sub>2</sub> erkennt man den Einfluss der „hydrophoben Tasche“ um das Zinkion. Ist diese ähnlich, wie bei P(2-im)(2-im<sup>iPr2</sup>)<sub>2</sub> und 4-TIP<sup>iPr</sup> **6**, so sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion gleich groß.

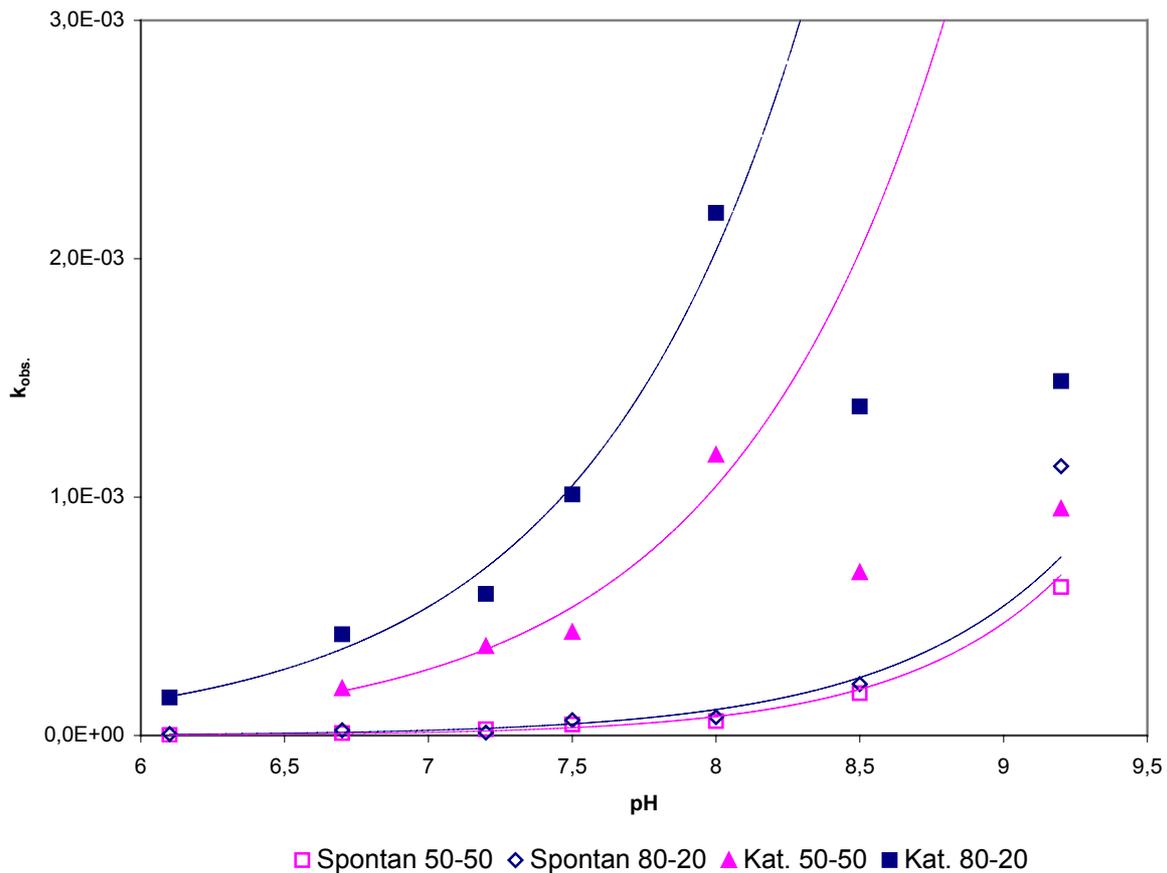
Die Löslichkeit von **6b** in protischen Lösungsmitteln ist so hoch, dass der Anteil des Ethanol im Ethanol/H<sub>2</sub>O-Gemisch auf 50 % reduziert werden kann. In Abb. 41 ist die pH-Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{obs.}$  der Spontanhydrolyse und der durch **6b** katalysierten Reaktion in den beiden Ethanol/H<sub>2</sub>O-Gemischen dargestellt.

**Tab. 19:** Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat in 80 % Ethanol / H<sub>2</sub>O.<sup>a</sup>

pH	$k_{obs.} / s^{-1} \cdot 10^5$		
	spontan	1 + ZnCl <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	1 + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6b</b> )
6.1	0.17		
6.7	1.00		19.8
7.2	2.63		37.5
7.5	4.63		43.5
8.0	6.03	93.1	118
8.5	17.7		685
9.2	62.3		95.2

<sup>a</sup> c(pNPic) = 5·10<sup>-5</sup> M, c(Kat.) = 5·10<sup>-4</sup> M, c(Puffer) = 0.05 M, c(NaNO<sub>3</sub>) = 0.05 M, T = 20 °C.

<sup>77</sup> R.S. Brown, M. Zamkane, J.L. Cocho, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5222-5228.



**Abb. 41:** Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylpicolinat. pH-Abhängigkeit von  $k_{obs.}$  in 50 %igem und 80 %igem Ethanol, Spontanhydrolyse und katalysiert durch **6b**.

Es zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen  $k_{obs.}$  und dem pH-Wert der Reaktionslösung; somit ist  $k_{obs.}$  proportional zu der Hydroxid-Konzentration  $c(OH^-)$ .

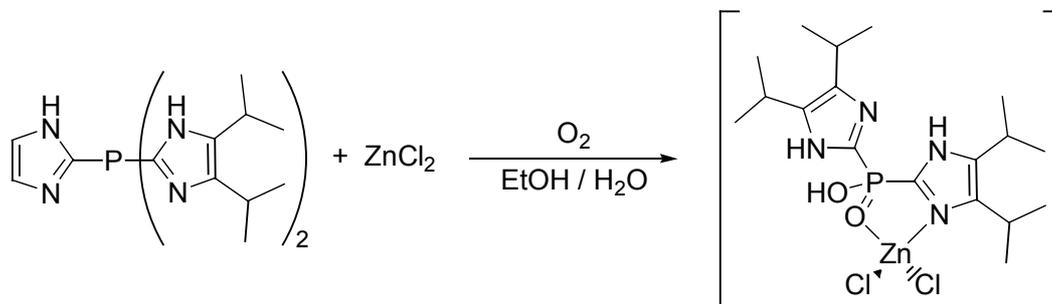
$$k_{obs.} \propto e^{pH} \quad \text{Gl. 9}$$

$$k_{obs.} \propto c(OH^-) \quad \text{Gl. 10}$$

Die Werte für  $k_{obs.}$  oberhalb von pH 8 der durch **6b** katalysierten Reaktionen wurden in die Trendbetrachtung nicht mit einbezogen. Es ist zwar keine Bildung von Zinkhydroxid zu beobachten, allerdings scheint sich die Geschwindigkeitskonstante oberhalb von pH 8 derjenigen der unkatalysierten Reaktion anzunähern.

Zusätzlich wurde die Beschleunigung der Reaktion in Gegenwart des Zink-Chloro-Komplexes von 4-TIP<sup>iPr</sup> **6a** bei pH = 8.0 beobachtet. Der kleinere Wert für  $k_{obs}$  im Vergleich mit dem entsprechenden Zink-Nitrato-Komplex **6b** kann mit der Inhibitorwirkung des Chlorids erklärt werden.<sup>78</sup> Allerdings ist die Inhibitorwirkung nicht so stark ausgeprägt wie bei der Hydratation von CO<sub>2</sub>.<sup>79</sup> Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Substrat *p*NPic als Ligand besser mit Chlorid konkurrieren kann als CO<sub>2</sub>.

Aus der ethanolischen Stammlösung von **6a** kristallisierten über Monate mit Verdampfen des Lösungsmittels an Luft farblose Kristalle. Interessanterweise zeigt das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum und das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum das Vorliegen von **6a** an. Es ist auch über diesen Zeitraum keine Oxidation und/oder Zersetzung eingetreten. Dies unterscheidet den Zink-Chloro-Komplex des Tris[imidazol-4(5)-yl]phosphan-Liganden von dem entsprechender Tris(imidazol-2-yl)phosphan-Liganden. Von *BROWN* und *COCHO* wurde oxidative Hydrolyse von Bis(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)(imidazol-2-yl)phosphan in Gegenwart von Zinkchlorid beobachtet; als Produkt konnten sie den Zink-Chloro-Komplex der Bis(4,5-diisopropylimidazol-2-yl)phosphinsäure (Abb. 42) charakterisieren.<sup>80</sup>



**Abb. 42:** Oxidative Hydrolyse des Tris(imidazol-2-yl)phosphan-Liganden in Gegenwart von Zinkchlorid.<sup>80</sup>

<sup>78</sup> a) S. Lindskog, *Pharmacol. Ther.*, **1997**, 74:1, 1-20; b) I. Bertini, G. Canti, C. Luchinat, A. Scozzafava, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4873-4877.

<sup>79</sup> R.S. Brown, N.J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6953-6959.

<sup>80</sup> R.G. Ball, R.S. Brown, J.L. Cocho, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2315-2318.

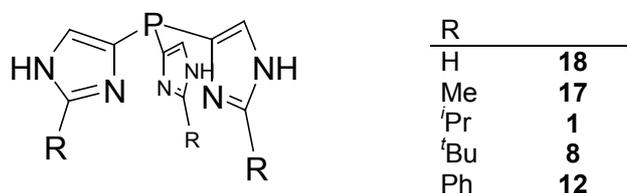
### 3 Diskussion

Die durch 4-TIP<sup>R</sup>-stabilisierten Zink-Komplexe zeigen Esteraseaktivität; diese ist jedoch, verglichen mit den Aktivitäten von Enzymen, unbedeutend zu nennen. Es ist anzumerken, dass für eine effiziente Substratspaltung dieses an das katalytisch aktive Metallzentrum gebunden werden muss. So konnte die Esteraseaktivität der Zink-Komplexe am besten mit *para*-Nitrophenylpicolinat als Substrat untersucht werden, während die Hydrolyse von z.B. *para*-Nitrophenylacetat nur unwesentlich beschleunigt wurde.

Die Aktivitäten der 4-TIP<sup>iPr</sup>-Komplexe ist vergleichbar mit denjenigen der entsprechenden 2-TIP<sup>iPr2</sup>-Komplexe. Das spricht dafür, dass die Änderung der elektronischen Eigenschaften der Liganden durch isomeres Bindungsmuster und die unterschiedliche Anzahl an Substituenten nicht so sehr Einfluss auf die Aktivität nehmen wie der jeweils identische sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen um das Zink.

## D. Schlussbetrachtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Lithiierung von Imidazolen und Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  neuartige tripodale Liganden der Zusammensetzung Tris[2-organylimidazol-4(5)-yl]phosphan dargestellt. Konzipiert wurde diese Ligandenfamilie für die Synthese biomimetischer Zink-Komplexe mit  $\text{N}_3\text{ZnX}$ -Bindungsmotiv. Sterisch anspruchsvolle Substituenten in 2-Position der Imidazolringe verhindern wirkungsvoll die Bildung von Bisligand-Komplexen. Die NH-Funktionen der Imidazolylsubstituenten führen zu ausreichender Löslichkeit der Liganden sowie der Komplexe in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. in Wasser/Alkohol-Gemischen. Dies ist insbesondere für Enzymmodell-Verbindungen von großer Bedeutung. Zum anderen weisen diese Verbindungen im Vergleich zu Tris(pyrazolyl)boraten und –methanen keine hydrolyselabilen Bindungen auf und sind somit nicht anfällig gegen eine Hydrolyse des Liganden.



**Abb. 43:** In dieser Arbeit vorgestellte 4-TIP<sup>R</sup>-Liganden.

Es konnte gezeigt werden, dass das Koordinationsverhalten des Liganden 4-TIP<sup>*i*Pr</sup> **1** in polaren Lösungsmitteln flexibel ist. So können in Abhängigkeit der präsenten Anionen, des Lösungsmittels und der Temperatur verschiedene Koordinationszahlen und –geometrien stabilisiert werden. Des weiteren zeigt der Vergleich der Kristallstrukturen von [(4-TIP<sup>*i*Pr</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]NO<sub>3</sub> **3c** und [(4-TIP<sup>Ph</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]NO<sub>3</sub> **15**, dass die Koordinationszahl um das Zentralatom durch geeignete Substituenten in 2-Position gesteuert werden kann.

Die Verbindung [(4-TIP<sup>*i*Pr</sup>)ZnCl]Cl **6a** stellt ein gutes strukturelles Modell für das aktive Zentrum des zinkhaltigen Enzyms Carboanhydrase dar. Des weiteren zeigt das [(4-TIP<sup>*i*Pr</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]-Kation eine ähnliche Koordinationsumgebung, wie sie in der Bicarbonat-beladenen Co(II)-substituierten Carboanhydrase zu finden ist. Ferner konnte

gezeigt werden, dass **3c** eine ähnliche Anionenabhängigkeit der UV/Vis-Spektren aufweist, wie Co(II)-substituierte Carboanhydrase.

In allen kristallographisch gesicherten Strukturen weisen die NH-Funktionen der Imidazolringe Wasserstoffbrücken zu inkorporierten Lösungsmittelmolekülen (MeOH, Et<sub>2</sub>O) oder zu freien Gegenionen (z.B. Cl<sup>-</sup>) auf.

Besonders in den Chloro-Komplexen **3a**, **4a** und **6a** führt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den nicht-koordinierten Chloridionen zu supramolekularen Strukturen. Diese Strukturbildung könnte auch die Probleme bei der Kristallstrukturbestimmung erklären; in die kanalartigen Hohlräume wird jegliches Lösungsmittel ungeordnet inkorporiert.

Es konnte gezeigt werden, dass einige Zink- und Cobalt(II)-Komplexe bei Esterhydrolysen in wässrigen Lösungen katalytisch aktiv sind. Die Aktivität der durch 4-TIP<sup>iPr</sup> stabilisierten Zn-Komplexe entspricht dabei der von *BRESLOW* für analoge, durch den isosteren 2-TIP<sup>iPr2</sup>-Liganden stabilisierte, Zink-Komplexe gefundenen. Es ist gelungen den Wasseranteil in den verwendeten Lösungsmittelgemischen aus Ethanol und Wasser deutlich zu erhöhen.

In allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen koordinieren die Liganden 4-TIP<sup>R</sup> als tripoale N<sub>3</sub>-Donorliganden. Es gibt jedoch Anzeichen, die auf Beteiligung des zentralen Phosphoratoms an der Koordination der einwertigen Münzmetalle Cu(I) und Ag(I) hinweisen. So bilden sich mit Cu(I), bei Abwesenheit eines weiteren stark koordinierenden Liganden, schwerlösliche Verbindungen, die möglicherweise polymere Struktur aufweisen. Diese *P*-Koordinationsmuster sollten bei weichen Übergangsmetallen der 2. und 3. Periode zu finden sein. So wäre auch an eine Anwendung der 4-TIP<sup>R</sup>-Liganden als wasserlösliche Phosphane in der organischen Synthese zu denken.

Bislang sind nur wenige Vertreter dieser Ligandenklasse bekannt. Die Variation des sterischen Anspruches des potentiell tetradentaten tripodalen Liganden lässt einen großen Spielraum für weitere Untersuchungen zu. Des weiteren könnte das Trisanion des Liganden 4-TIP<sup>R</sup> Metalle in hohen Oxidationsstufen stabilisieren.

## E. Anhang

### 1 Einleitung

Die Beschäftigung mit Derivatisierungsmöglichkeiten tripodaler Tris(pyrazolyl)methan-Liganden führte zur Entwicklung der Tris(pyrazolyl)methansulfonate (Tpms) und zur Heterogenisierung im Sinne funktionalisierter Polymere.<sup>81,82</sup> Ziel der Entwicklung der Tpms-Liganden war, durch Einführung der Sulfonatgruppe die Wasserlöslichkeit zu erhöhen.

Eine weitere Möglichkeit, Liganden bzw. Katalysatorsysteme in eine wässrige Lösung zu bringen, ist die Verwendung von Detergentien als Lösungsvermittler. Hierbei wird das nicht wasserlösliche Katalysatorsystem durch die Detergensmoleküle in Lösung gehalten. Dies kann entweder dadurch geschehen, dass das Katalysatorsystem im hydrophoben Inneren, z.B. einer Micelle, eingeschlossen wird oder selbst in die durch die Detergensmoleküle aufgebaute Membran eingelagert wird.



**Abb. 44:** Einlagerung eines Katalysators K in das Innere einer Micelle (A), bzw. in die Membran (B).

Micellare Medien<sup>83</sup> weisen häufig höhere Aktivitäten auf als die homogene Lösung des analogen Katalysators. Des Weiteren weist die micellare Katalyse gewisse Ähnlichkeiten zur enzymatischen Katalyse auf, insbesondere in Hinblick auf das Vorliegen hydrophiler und hydrophober Zonen; jedoch sind diese Effekte in micellaren Systemen wesentlich kleiner.<sup>84</sup>

<sup>81</sup> M. Berghahn, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2002**.

<sup>82</sup> N. Mocigemba, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**.

<sup>83</sup> Im folgenden wird immer von micellaren Medien gesprochen, auch wenn es sich bei den Aggregaten auch um uni- oder multilamellare Vesikel handeln könnte.

<sup>84</sup> M. L. Carreto, S. Rubio, D. Perez-Bendito, *Analyst*, **1996**, *121*, 33.

Als Modelle für Metalloenzyme, besonders Zink-haltige Hydrolasen, wurden von TAGAKI verschiedene Bis(imidazolyl)carbinole synthetisiert.<sup>85</sup> KIMURA funktionalisierte Stickstoffmakrozyklen mit langen Alkylketten (Abb. 45).<sup>86</sup> Interessanterweise diskutierten TONELLATO und BUNTON die durch verschiedene Metallomicellen katalysierte Spaltung von Estern und Phosphorsäureestern; sie kommen zu dem Schluss, dass die erhöhten Aktivitäten in micellaren Systemen auf erhöhte lokale Konzentrationen der meist hydrophoben Substrate in den Micellen gegenüber der Lösung zurück zu führen sind.<sup>87</sup>

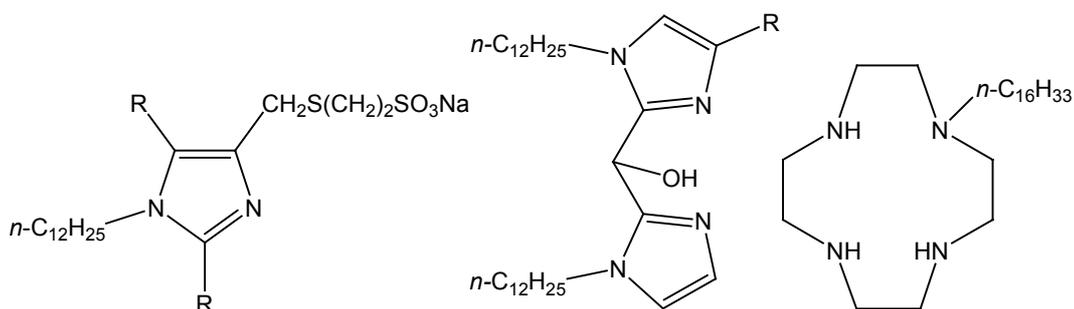


Abb. 45: Verschiedene Stickstoff-Liganden mit langen Alkylketten

Probleme micellarer Systeme sind deren schlecht definierte Zusammensetzung und deren dynamisches Verhalten. Zudem weiß man nicht, ob und wann das Katalysatorsystem eingelagert ist. Häufig wird dies indirekt, durch die katalytische Aktivität der Lösung, geschlossen.

Ziel war es, ein Ligandensystem zu entwickeln, das in der Lage ist, in Membranen inkorporiert zu werden und zudem diese Einlagerung über ein Signal beobachtbar zu machen.

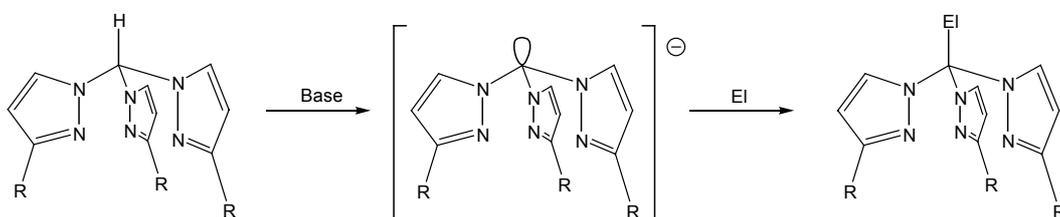
<sup>85</sup> a) K. Ogino, N. Kashihara, T. Fujita, T. Ueda, T. Isaka, W. Tagaki, *Chemistry Lett.*, **1987**, 1303-1306; b) T. Fujita, K. Ogino, W. Tagaki, *Chemistry Lett.*, **1988**, 981-984; K. Ogino, K. Inoue, W. Tagaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33:29, 4191-4194.

<sup>86</sup> E. Kimura, T. Shioto, T. Koike, M. Shiro, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5805.

<sup>87</sup> P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, C. A. Bunton, *Colloids and Surfaces A*, **1998**, 144, 71-79.

## 2 Derivatisierung von Tris(pyrazolyl)methanen

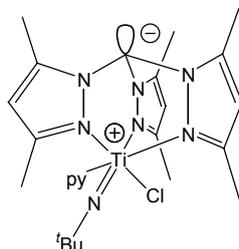
Die Liganden der Tris(pyrazolyl)methan-Klasse sind zu den von *TROFIMENKO* Mitte der 60er Jahre entwickelten Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden isoster und isoelektronisch. Erstmals wurden sie von *HÜCKEL* 1937 erwähnt, wurden aber erst seit Mitte der 80er Jahre durch die vereinfachte Synthese von *JULIÁ* intensiver untersucht.<sup>88,89,90</sup> Das Methinproton des Tris(pyrazolyl)methans ist so acide, dass es sich durch Butyllithium oder Kalium-*tert.*-butanolat abstrahieren lässt. Man erhält so eine reaktive Zwischenstufe, die sich mit Elektrophilen umsetzen lässt.



**Abb. 46:** Derivatisierung von Tris(pyrazolyl)methanen.

Im Gegensatz zu der bei der Lithiierung von Bis(pyrazolyl)methanen beobachteten Ringlithiierung<sup>91</sup> erfolgt die Lithiierung der Tris(pyrazolyl)methane ausschließlich an der Methinposition.

Interessanterweise konnte das „nackte“  $sp^3$ -hybridisierte Carbanion des Tris(pyrazolyl)methans in Form eines Titan(IV)-Komplexes röntgenstrukturell charakterisiert werden (Abb. 47).<sup>92</sup>



**Abb. 47:** Strukturell charakterisiertes „nacktes“  $sp^3$ -hybridisiertes Carbanion in dem zwitterionischen Imido-Komplex  $[\text{Ti}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{Me}_2\text{pz})_3\}\text{Cl}(\text{thf})]$ .<sup>92</sup>

<sup>88</sup> W. Hückel, H. Bretschneider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1937**, 70, 2024-2026

<sup>89</sup> S. Juliá, J.M. del Mazo, L. Avila, J. Eluergo, *J. Org. Prep. Proced. Int.*, **1984**, 16(5), 299-307

<sup>90</sup> D.L. Jameson, R.K. Castellano, *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 51-65

<sup>91</sup> A.R. Katritzky, A.E. Abdel-Rahman, D.E. Leahy, O.A. Schwarz, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 4133-4142

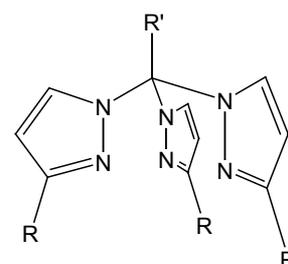
<sup>92</sup> S.C. Lawrence, M.E.G. Skinner, J.C. Green, P. Mountford, *Chem. Commun.*, **2001**, 705-706

Die Derivatisierung der Tris(pyrazolyl)methane beschränkte sich zunächst auf die Umsetzung des Methanids mit Alkyl- und Benzylhalogeniden.<sup>93</sup> Nachdem von BERGHAHN der Tris(pyrazolyl)methansulfonat-Ligand (Tpms) durch Umsetzung des Methanids mit dem Schwefeltrioxid-Trimethylamin-Komplex dargestellt wurde,<sup>94</sup> wurde zeitgleich von MOCIGEMBA und REGER durch Umsetzung des Methanids mit Paraformaldehyd der Ligand HOCH<sub>2</sub>C(pz)<sub>3</sub> dargestellt.<sup>95,96</sup>

In Tab. 20 sind die im Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzung mit verschiedenen C- und P-Elektrophilen dargestellten Verbindungen aufgeführt.

**Tab. 20:** Im Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzung der Methanide C(pz<sup>R</sup>)<sub>3</sub><sup>-</sup> mit verschiedenen Elektrophilen dargestellte Verbindungen.

Verbindung	R	Elektrophil	R'
<b>19a</b>	<i>t</i> Bu	ClCO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et
<b>19b</b>	<i>t</i> Bu	ClCO <sub>2</sub> bn	CO <sub>2</sub> bn
<b>20</b>	<i>t</i> Bu	Cl <sub>2</sub> CO	C(O)NHPh
<b>21a</b>	Ph	ClCO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et
<b>21b</b>	Ph	ClCO <sub>2</sub> bn	CO <sub>2</sub> bn
<b>22</b>	<i>t</i> Bu	P(O)(OMe) <sub>2</sub> Cl	P(O)(OMe) <sub>2</sub>
<b>6a</b>	<i>t</i> Bu	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
<b>24b</b>	Ph	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH



<sup>93</sup> P.K. Byers, A.J. Canty, R.T. Honeyman, R.M. Claramunt, C. Lopez, J.L. Lavandera, J. Eluergo, *Gazz. Chim. Ital.*, **1992**, *122*, 341-344

<sup>94</sup> W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 2590; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *40*, 1247

<sup>95</sup> N. Mocigemba, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**

<sup>96</sup> D.L. Reger, T.C. Grattan, K.J. Brown, C.A. Little, J.J.S. Lamba, A.L. Rheingold, R.D. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *607*, 120-128

## 2.1 Darstellung und Reaktionen der Tris(pyrazolyl)essigsäureester

Die Reaktion des Tris(pyrazolyl)methanids mit CO<sub>2</sub>, sowohl durch Aufgießen auf frisch bereitetes Trockeneis, als auch durch Einleiten eines getrockneten CO<sub>2</sub>-Stromes in die Lösung, lieferte keine befriedigenden Umsetzungen. Daher wurden alternative Routen zur Darstellung der Tris(pyrazolyl)essigsäuren gesucht. Sehr gute Ausbeuten liefern die Reaktionen des Tris(pyrazolyl)methanids mit Chlorameisensäureestern. Auf diesem Wege wurden die Ethyl- und Benzylester **19a,b** und **21a,b** dargestellt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 21 zusammengefasst.

**Tab. 21:** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **19a,b** und **21a,b**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Verbindung	3-R	R'	H4 <sub>pz</sub>	H5 <sub>pz</sub>
<b>19a</b>	1.31 s	1.38 t, 4.49 q	7.49 d	6.22 d
<b>19b</b>	1.35 s	5.50 s, 7.4 m	7.54 d	6.27 d
<b>21a</b>	7.4 m, 7.8 m	1.43 t, 4.56 q	7.86 d	6.76 d
<b>21b</b>	5.41 s, 7.2 m, 7.7 m		7.70 d	6.61 d

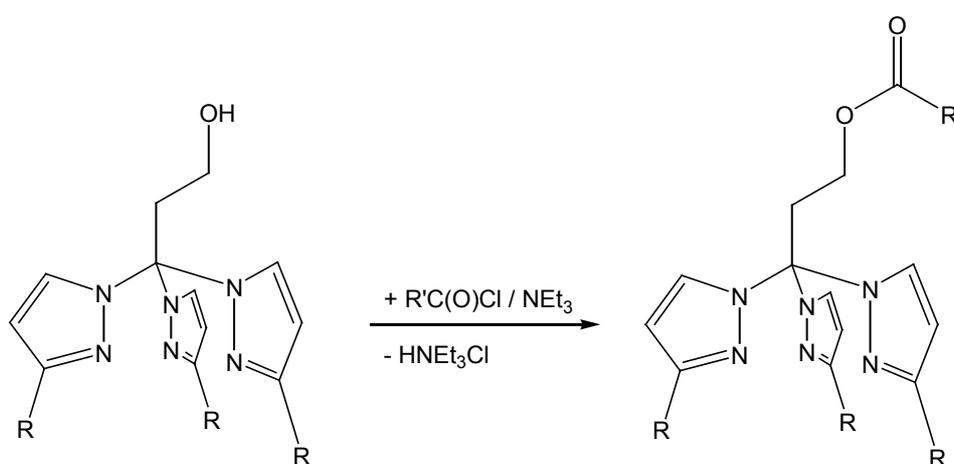
Die Kopplungskonstanten der zu Dubletts aufgespalteten Signale der Pyrazolylprotonen beträgt jeweils ca. 2.7 Hz. Neben den Peaks der Molekülonen zeigen diese Verbindungen im EI-Massenspektrum charakteristische Fragmentierungsmuster. So können durch  $\alpha$ -Spaltung zum einen ein Pyrazolylring pz<sup>R</sup> und zum anderen die COOR-Gruppe abgespalten werden. Die C=O-Valenzschwingungen von **19a,b** und **21a,b** liegen mit 1770 cm<sup>-1</sup> im Bereich der Ester mit elektronegativen  $\alpha$ -Substituenten.<sup>97</sup>

<sup>97</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., 1995, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York

## 2.2 Darstellung und Reaktionen der Tris(pyrazolyl)propanole **24a** und **24b**

Die Tris(pyrazolyl)propanole zeigen die typischen Reaktionen an der Hydroxylgruppe. Es sind z.B. Veretherungen und Glykosidierungen untersucht worden. Die Sulfatisierung mit anschließender Behandlung mit  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einem Ringschluss durch interne Alkylierung eines Pyrazolyrings.<sup>98</sup>

Die äquimolare Umsetzung des Alkohols **24a** mit Säurechloriden in Gegenwart von Triethylamin als Base liefert die korrespondierenden Ester in guten Ausbeuten.



**Abb. 48:** Veresterung von **24a** ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ).

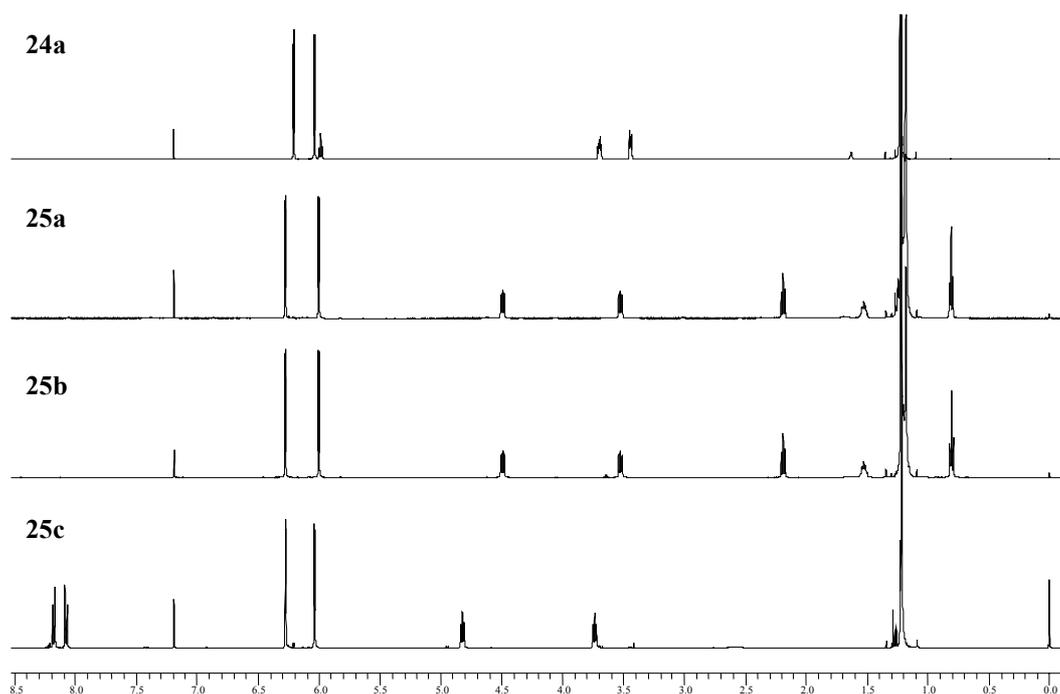
**Tab. 22:** Dargestellte Ester der Tris(pyrazolyl)propanole.

Verbindung	3-R	R'	Ausbeute
<b>25a</b>	<i>t</i> Bu	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	83 %
<b>25b</b>	<i>t</i> Bu	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	69 %
<b>25c</b>	<i>t</i> Bu	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	48 %

Die Verbindungen **25a** und **25b** tragen lange Fettsäurereste, die als Anker für Einlagerungen in Micellen dienen können. Ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich kaum (Abb. 49). Die Signale der Pyrazolylprotonen an 4- (6.34 ppm) und 5-Position (6.07 ppm) rücken nach der Veresterung um 0.10 ppm auseinander. Eine wesentlich ausgeprägtere Verschiebung erfahren die Signale der Methylenprotonen des Alkohols. So wird das Signal der zu den drei Pyrazolyrings benachbarten Methylenprotonen

<sup>98</sup> M. Berghahn, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2002

um 0.8 ppm zu 4.56 ppm und das Signal der Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe um 0.08 ppm zu 3.59 ppm tieffeldverschoben. Für die Palmitoyl- bzw. Lauroylgruppen sieht man vier Signalgruppen. Die Methylprotonen und die Protonen der zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -stehenden Methylengruppe zeigen Triplets bei 0.89 und 2.26 ppm, die der  $\beta$ -ständigen ein Quintett bei 1.60 ppm. Lediglich die Integrale des Signals der Methylenprotonen bei 1.29 ppm, das das Singulett der *tert.*-Butylgruppen überlagert, unterscheiden diese beiden Verbindungen.



**Abb. 49:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **24a** (oben), **25a**, **25b** und **25c** (unten).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **25c** zeigt bei 8.14 und 8.24 ppm die Signale des *para*-substituierten Phenylringes mit dem typischen Habitus eines [AB]<sub>2</sub>-Spinsystems. Das Signal für die Protonen an 5-Position der Pyrazolyllinge ist mit 6.34 ppm um 0.07 ppm im Vergleich zu **24a** tieffeldverschoben, wohingegen das Signal für die Protonen an den 4-Positionen auch hier bei 6.10 ppm liegt. Die Signale der beiden Methylenprotonen sind mit Verschiebungen um 1.13 und 0.29 ppm stärker tieffeldverschoben als bei den Estern **25a** und **25b**, was durch die elektronenziehenden Eigenschaften des *p*-Nitrophenylrestes zu erklären ist.

Um die Ester zu verseifen, kommt auf Grund der Säurelabilität aller Tris(pyrazolyl)methane und derer Derivate nur die alkalische Verseifung in Frage. Nach 6

Stunden ist die Verseifung abgeschlossen, allerdings erkennt man, dass auch unter alkalischen Bedingungen Decarboxylierung eintritt.

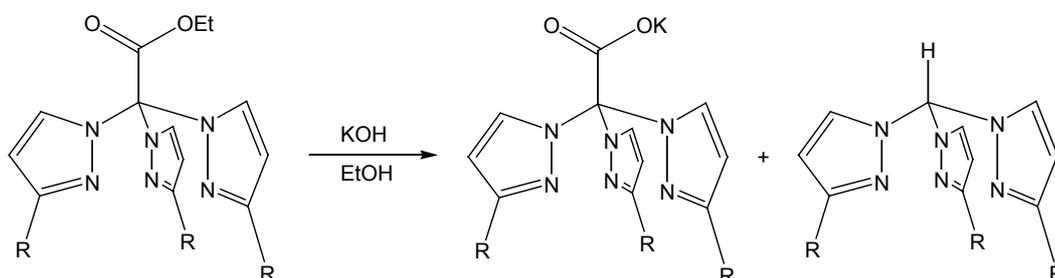


Abb. 50: Verseifung von **19a** unter alkalischen Bedingungen.

Eine sehr milde Methode zur Darstellung von Carbonsäuren ist die Hydrogenolyse der Benzylester.<sup>99</sup> Werden **19b** oder **21b** in Methanol mit Palladium auf Aktivkohle versetzt, ist nach 4 Stunden die theoretisch berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Die Hydrogenolyse verläuft jeweils quantitativ, allerdings war der Reaktionsansatz von **21b** nach der Hydrogenolyse mit pH = 2 so sauer, dass die intermediär entstehende Tris(3-phenylpyrazolyl)essigsäure spontan decarboxyliert.

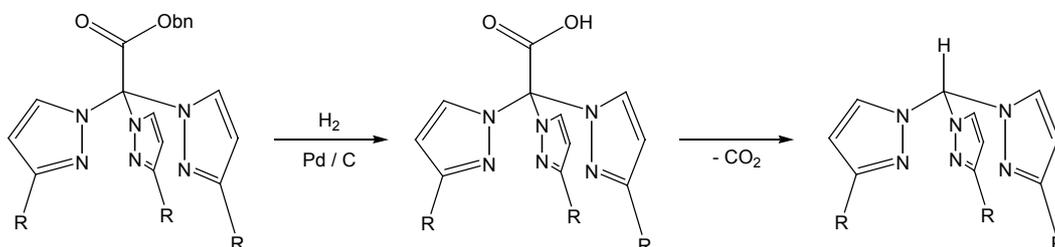


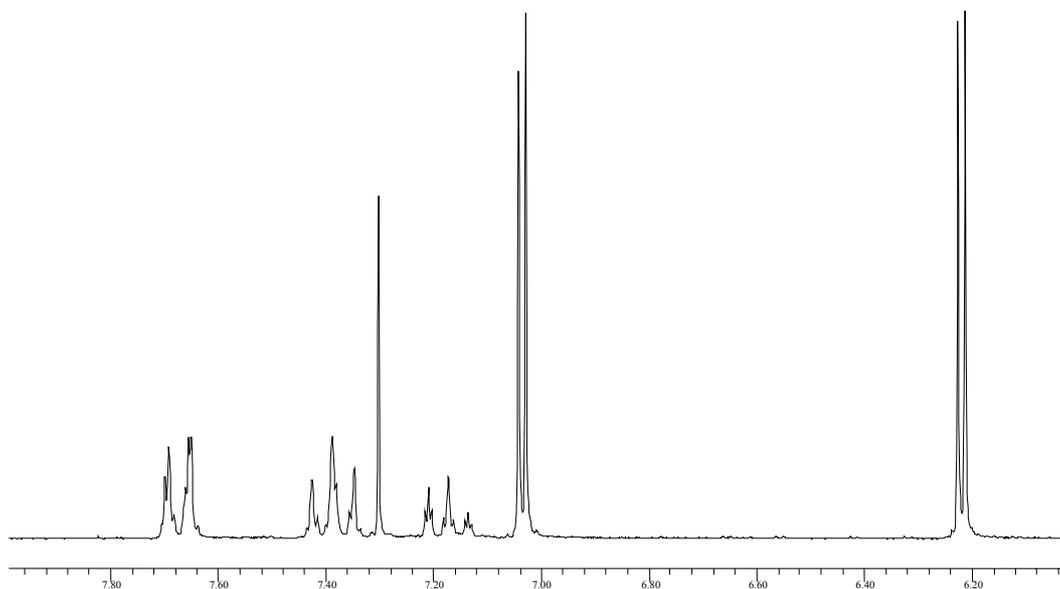
Abb. 51: Hydrogenolyse der Tris(pyrazolyl)essigsäurebenzylester **19b** und **21b**.

### 2.3 Weitere Tris(pyrazolyl)methan-Derivate

Aus der zu den Umsetzungen des Tris(pyrazolyl)methanids mit Chlorameisensäureestern analogen Reaktion mit Phosgen konnte nach Quenchen des Reaktionsansatzes mit einem Überschuss Anilin **20** isoliert werden. Versuche **20** durch Aminolyse von **19a** mit Anilin darzustellen führten zu keinem Ergebnis. Das EI-

<sup>99</sup> W. H. Hartung, R. Simonoff in R. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, Vol. VII, 1953, John Wiley & Sons, New York.

Massenspektrum zeigt neben dem Peak des Molekülions das Fragment  $[M-pz^R]^+$ . Das Signal der Protonen der *tert.*-Butylgruppe liegt bei 1.32 ppm und die Dubletts der Pyrazolylprotonen liegen bei 6.22 und 7.03 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.7 Hz. Die Phenylprotonen zeigen drei Signalgruppen mit den Intensitätsverhältnissen 2 : 2 : 1 (Abb. 52).



**Abb. 52:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20**. Das Signal bei 7.30 ppm stammt von nicht vollständig deuteriertem  $\text{CDCl}_3$ .

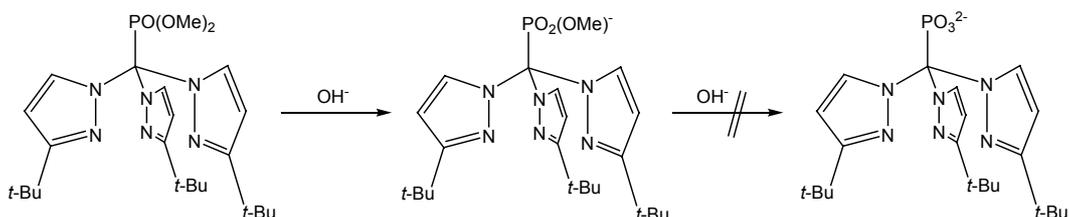
Das Signal bei 7.17 ppm des Protons in *para*-Position zeigt den Habitus eines Triplets von Triplets, ebenso wie das Signal der *meta*-Protonen bei 7.39 ppm. Das Signal der *ortho*-Protonen bei 7.67 ppm zeigt Dublett-Charakter und ist durch die Fernkopplungen weiter aufgespalten. Des weiteren erkennt man bei 11.86 ppm das breite Signal des Amidprotons.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der in Abb. 46 dargestellten Reaktion auf verschiedene Elektrophile zu untersuchen, wurde neben den bereits erwähnten *C*- und *S*-Elektrophilen Phosphorsäuredimethylesterchlorid als *P*-Elektrophil eingesetzt. Des weiteren sollte die zweifach negative Ladung eines Tris(pyrazolyl)methanphosphonats dessen Wasserlöslichkeit im Vergleich zu den Tris(pyraolyl)methansulfonaten erhöhen.

Die Umsetzung zum Tris(3-*tert.*-butylpyrazolyl)methylphosphonsäuredimethylester **22** verläuft in guten Ausbeuten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale. Das Signal der Protonen der *tert.*-Butylgruppe liegt bei 1.33 ppm, die beiden Dubletts der Pyrazolylprotonen liegen bei 6.18 und 6.76 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.7 Hz.

Das Signal der Methylprotonen ist durch die Kopplung zum Phosphor zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J_{PH} = 11.3$  Hz aufgespalten. Ebenfalls eine Aufspaltung erfahren die Signale des Methin-Kohlenstoffatoms ( ${}^1J_{PC} = 198.6$  Hz), der Methyl-Kohlenstoffatome ( ${}^2J_{PC} = 6.1$  Hz) und des Kohlenstoffatoms in 5-Position der Pyrazolyllringe ( ${}^3J_{PC} = 2.4$  Hz). Im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal von **22** bei 12 ppm.

Die Hydrolyse von **22** in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in  $[\text{D}_4]$ Methanol sollte in zwei Schritten erfolgen (Abb. 53). Innerhalb von 6 Stunden ist die Verseifung der ersten Esterfunktion abgeschlossen. Die Verseifung der zweiten Esterfunktion ist deutlich langsamer. Verfolgt man die Reaktion  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch, sieht man neben den Signalen von **22** bei 12.3 ppm und des Monoesters bei 3.5 ppm nach einer Stunde ein intensitätsschwaches Signal bei 4.1 ppm. Die Intensität dieses Signals nimmt stetig zu, die des Signals bei 3.5 ppm nimmt zu Beginn stark zu; nachdem das Signal von **22** verschwunden ist, nimmt die Intensität dieses Signals langsam zu Gunsten der stetig zunehmenden des Signals bei 4.1 ppm ab.



**Abb. 53:** Hydrolyse von **22** in Gegenwart von  $[\text{n-Bu}]_4\text{OH}$ .

Verfolgt man diese Hydrolyse im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 55), so sieht man deutlich, dass die Hydrolyse auf der Stufe des Monoesters stehen bleibt. Nach ca. 30 min. sieht man neben dem Signal für die Methylprotonen von **22** bei 3.91 ppm, ein Signal mit identischer Kopplungskonstante bei 3.82 ppm. Nach 6 Stunden ist das Signal von **22** verschwunden; das verbleibende Dublett bei 3.82 ppm steht zu den Signalen der Pyrazolylprotonen im Verhältnis 3 : 3 : 3. Des weiteren sind Signale von nicht weiter charakterisierten Zersetzungsprodukten zu erkennen.

Als alternative Route zu dem freien Tris(pyrazolyl)methanphosphonat wurde die Umesterung mit Bromtrimethylsilan und anschließende Hydrolyse des Silylesters untersucht (Abb. 54).<sup>100</sup>

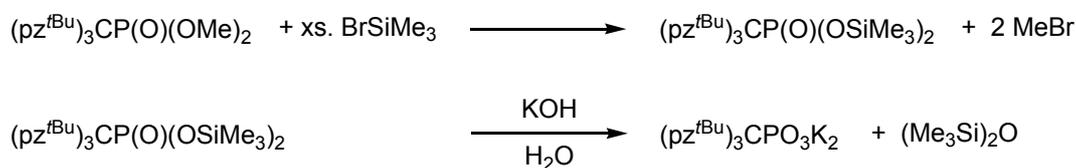


Abb. 54: Umesterung von **22** mit BrSiMe<sub>3</sub> und Hydrolyse des Silylesters.

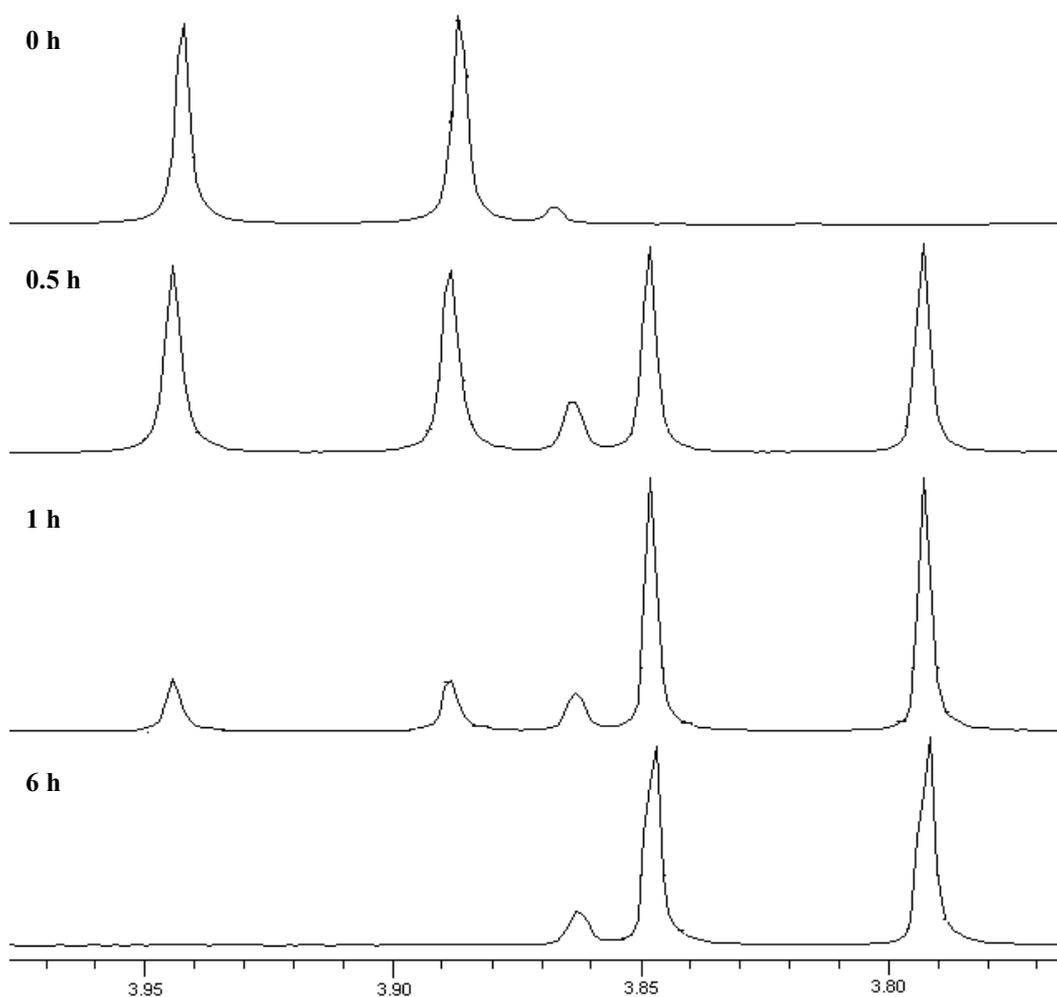


Abb. 55: Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von **22** in Gegenwart von [*n*-Bu]<sub>4</sub>OH (Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren).

Zur Umesterung wird **22** mit einem achtfachen Überschuss Bromtrimethylsilan umgesetzt; der Bis(trimethylsilyl)ester wird nicht isoliert, sondern direkt in Dichlormethan mit der äquimolaren Menge 1 M Kalilauge versetzt. Die Lösungsmittel und das entstandene

<sup>100</sup> T. Sellnau, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2003.

Hexamethylsiloxan werden im Vakuum entfernt und es verbleibt ein weißer Feststoff, der gut in Methanol und Wasser löslich ist.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen, dass die Umsetzung nicht einheitlich verläuft. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich vier intensive Signale bei  $-3.4$ ,  $6.8$ ,  $7.6$  und  $8.3$  ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich weder die Signale der Methylprotonen des Eduktes **22** noch des Monoesters.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum findet man bei  $m/z = 539$  (12 %) einen Peak, der der protonierten Verbindung  $[\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{K}_2+\text{H}]^+$  zuzuordnen ist. Daneben finden sich noch weitere Produkte (Tab. 23), die durch Austauschreaktionen mit der Matrix entstehen.

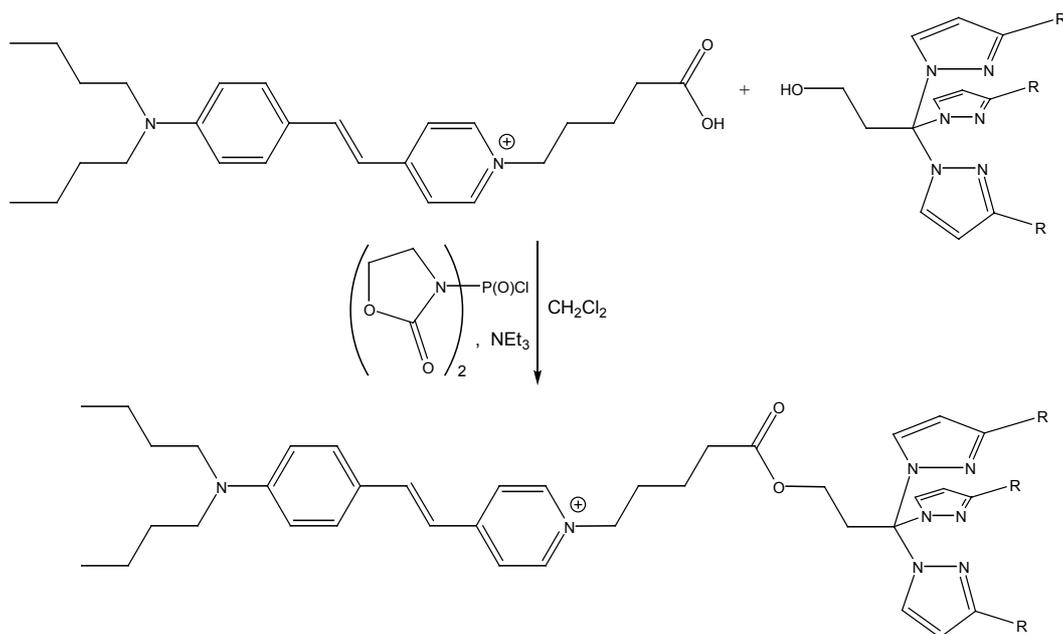
**Tab. 23:** Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum gefundene Phosphonate.

Verbindung	$m/z$	(%)
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{K}_2 + \text{H}^+$	539	12
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{KNa} + \text{H}^+$	523	10
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{Na}_2 + \text{H}^+$	507	4
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{KH} + \text{H}^+$	501	5
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{NaH} + \text{H}^+$	485	3
$\text{Tpm}^{t\text{-Bu}}\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{H}^+$	463	2

Durch Zusatz von Natriumiodid lässt sich der Peak bei  $m/z = 507$  auf 17 % verstärken und allen anderen in Tab. 23 aufgeführten Peaks verschwinden weitestgehend.

### 3 Darstellung der membrängängigen Liganden **26a** und **26b**

Die Kupplung der Tpm<sup>R</sup>-Einheiten mit dem Stilbazoniumfarbstoff erfolgt durch Veresterung von **26a** bzw. **26b** und 4-[4-(*N,N*-Dibutylamino)-styryl]-1-(butyl-4-carbonsäure)-pyridiniumbromid unter Verwendung von Bis-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-phosphinsäurechlorid (BOP-Cl) als Kupplungsreagenz. Die Ester **26a** und **26b** sind dunkelrote Feststoffe.

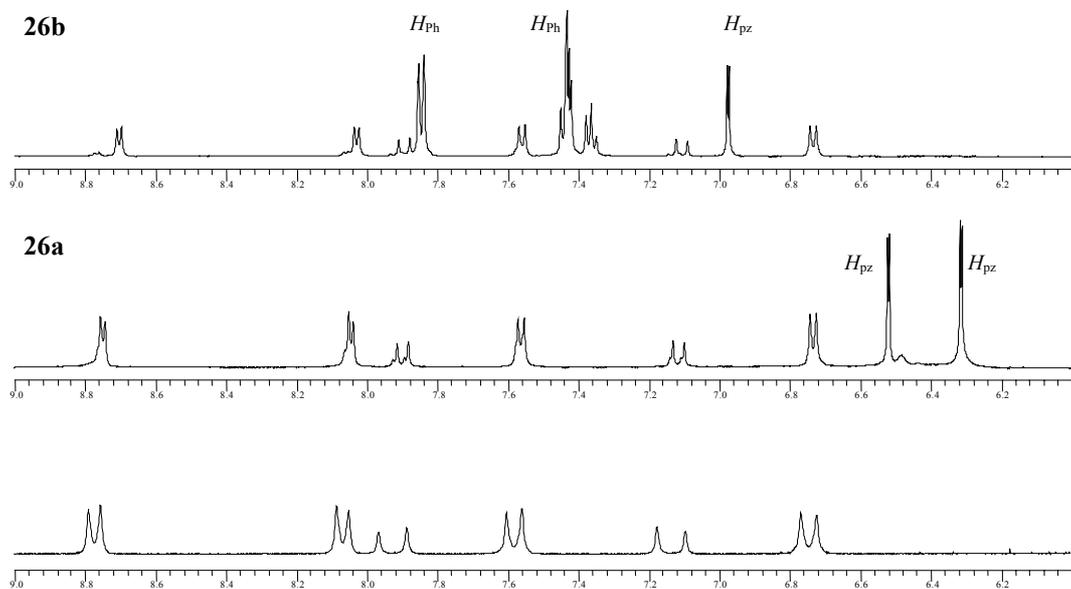


**Abb. 56:** Die 4-[4-(*N,N*-Dibutylamino)-styryl]-1-[butyl-4-carbonsäure-tris(pyrazolyl)propanolester]-pyridinium-Kationen von **26a** (R = *t*Bu) und **26b** (R = Ph).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren finden sich die Signale des Stilbazoniumfarbstoffteils und der Tpm<sup>R</sup>-Derivate. Charakteristisch ist der Bereich von 6 – 9 ppm. Hier finden sich die Signale der Styryl- und Pyridiniumprotonen im erwarteten Intensitätsverhältnis neben den Signalen der Pyrazolylprotonen und im Falle von **26b** der Phenylprotonen (Abb. 57).

Des weiteren zeigen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 3.75 und 4.15 ppm Triplets für Bis-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-phosphat. Dies wird durch das Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei - 16 ppm und das Moleküllion im FAB<sup>-</sup>-Massenspektrum bei *m/z* = 235 (15) gestützt.

Die FAB<sup>+</sup>-Massenspektren zeigen die Moleküllionen für **26a** bei *m/z* = 817 (52) und für **26b** bei *m/z* = 877 (28).



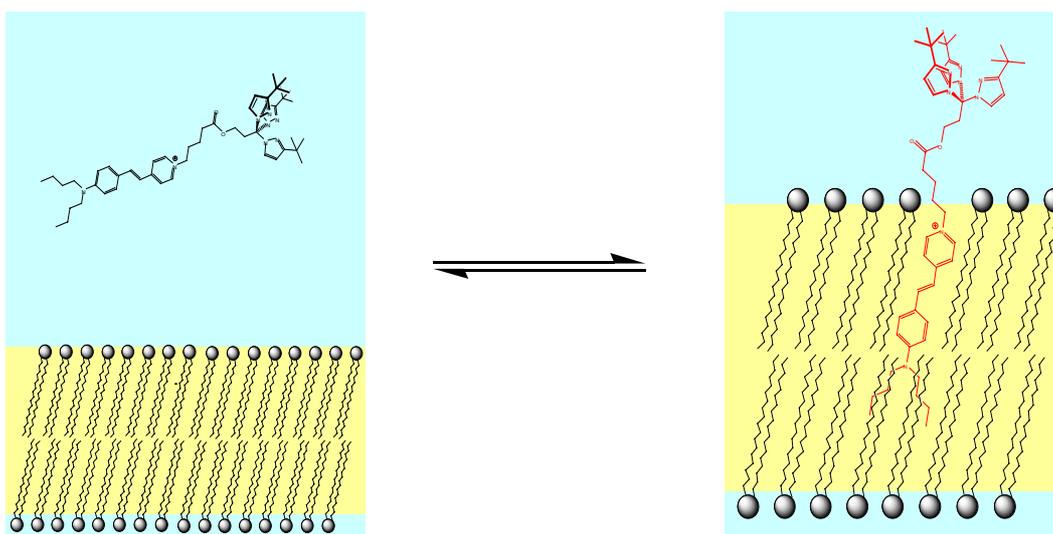
**Abb. 57:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{Tpm}^{\text{Ph}}$ -Di-4-ASPy (**26b**, oben),  $\text{Tpm}^{\text{tBu}}$ -Di-4-ASPy, (**26a**, Mitte) und 4-[4-(*N,N*-Dibutylamino)-styryl]-1-(butyl-4-carbonsäure)-pyridiniumbromid (unten) in  $[\text{D}_6]\text{dmsO}$ .

## 4 Fluoreszenzeigenschaften

### 4.1 Fluoreszenzmessungen an dem System $\text{Tpm}^{\text{tBu}}\text{-Di-4-ASPy}^{101}$ (26a)

Die Fluoreszenz von (Dibutylamino)stilbazonium-Farbstoffen reagiert extrem empfindlich auf Umgebungsparameter wie die Dielektrizitätskonstante oder die Viskosität des umgebenden Mediums.<sup>102</sup> So liegt die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  des (Dibutylamino)stilbazonium-butylylsulfonats bei 25 °C in Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten wie Wasser, Methanol oder Acetonitril unter 0.1 ns. In apolaren Lösungsmitteln werden Werte  $\tau > 1$  ns erreicht; bemerkenswert sind die relativ hohen Fluoreszenzlebensdauern, die dieser Stilbazonium-Farbstoff in Detergentien (SDS, DTAB, Lecithin) zeigt.

Dieses Verhalten machen wir uns hier zunutze, um die Einlagerung des Liganden  $\text{Tpm}^{\text{tBu}}\text{-Di-4-ASPy}$  zu beobachten. Wie in Abb.58 dargestellt, stellt sich in Gegenwart der DOPC-Vesikel ein Gleichgewicht zwischen freien  $\text{Tpm}^{\text{tBu}}\text{-Di-4-ASPy}$  Molekülen und Molekülen, die in die Membran der Vesikel eingelagert sind ein. Die Einlagerung wird durch die Intensitätszunahme der Fluoreszenz bei dem Übergang von der wässrigen Phase in die lipophile Phase (Membran) verfolgt.



**Abb.58:** Einlagerung des Farbstoffteils von **26a** in die Membran der DOPC-Vesikel führt zur Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften des Chromophors. Vereinfacht sind nur Ausschnitte aus der äußeren Membran der multilamellaren Vesikel dargestellt.

<sup>101</sup> Die Messungen wurden am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf ausgeführt.

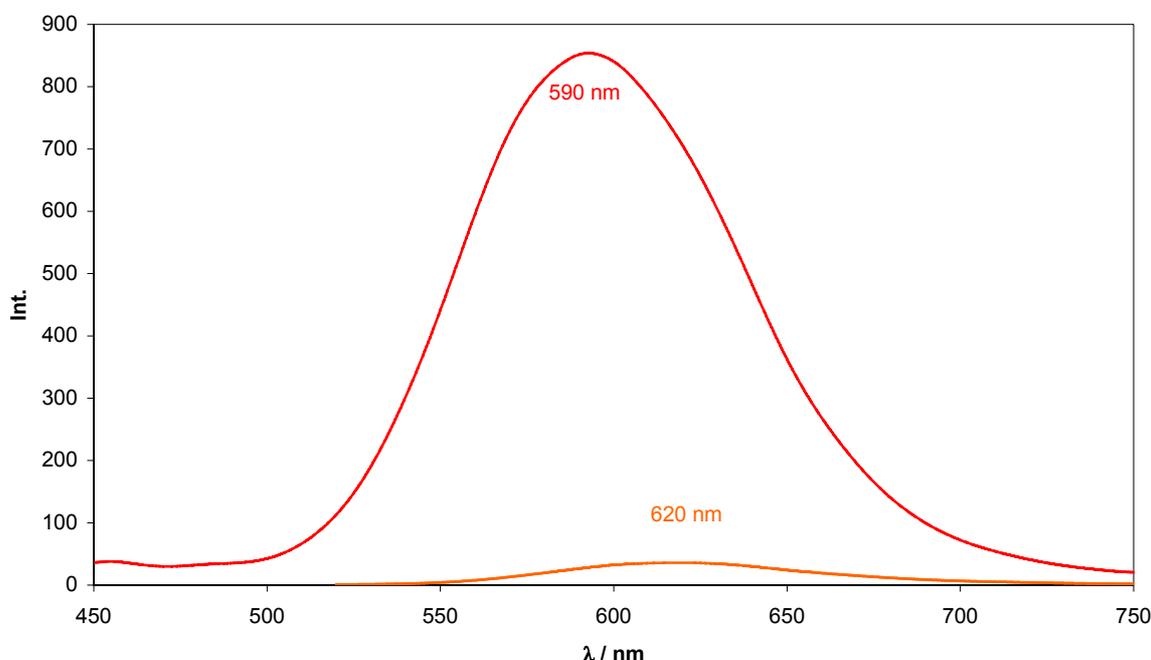
<sup>102</sup> H. Ephardt, P. Fromherz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 7717-7725

Die gesteigerte Fluoreszenzintensität bzw. Quantenausbeute bei Einlagerung in die Membran resultiert im allgemeinen daraus, dass in der geordneten Lipidstruktur eine sehr starke Fixierung des Farbstoffs durch reduzierte Flexibilität angenommen werden kann, wodurch die strahlungslose Desaktivierung minimiert wird.

3.3 mg **26a** werden in 10 mL Ethanol gelöst. Multilamellare Vesikel werden präpariert indem 2 mL DOPC-Lösung (**Dioleoylphosphatidylcholin**, 19.36 g/L in Chloroform) am Rotationsverdampfer bei 30 °C vom Lösungsmittel befreit werden. Der DOPC-Film wird in 3 mL aq. tridest. aufgenommen, 30 min am Rotationsverdampfer bei 30 °C gerührt und anschließend 25 min im Ultraschallbad solubilisiert.

Für die Fluoreszenzmessungen in wässrigem Medium wurden 3 mL aq. tridest. mit 200 µL der ethanolischen Lösung von **26a** versetzt. Für die Messung nach Einbau von **26a** in die Vesikel wurden 3 mL aq. tridest. mit 200 µL der Vesikel-Suspension und nach 5 min 200 µL der ethanolischen Lösung von **26a** versetzt. Die Anregungswellenlänge lag jeweils bei 500 nm.

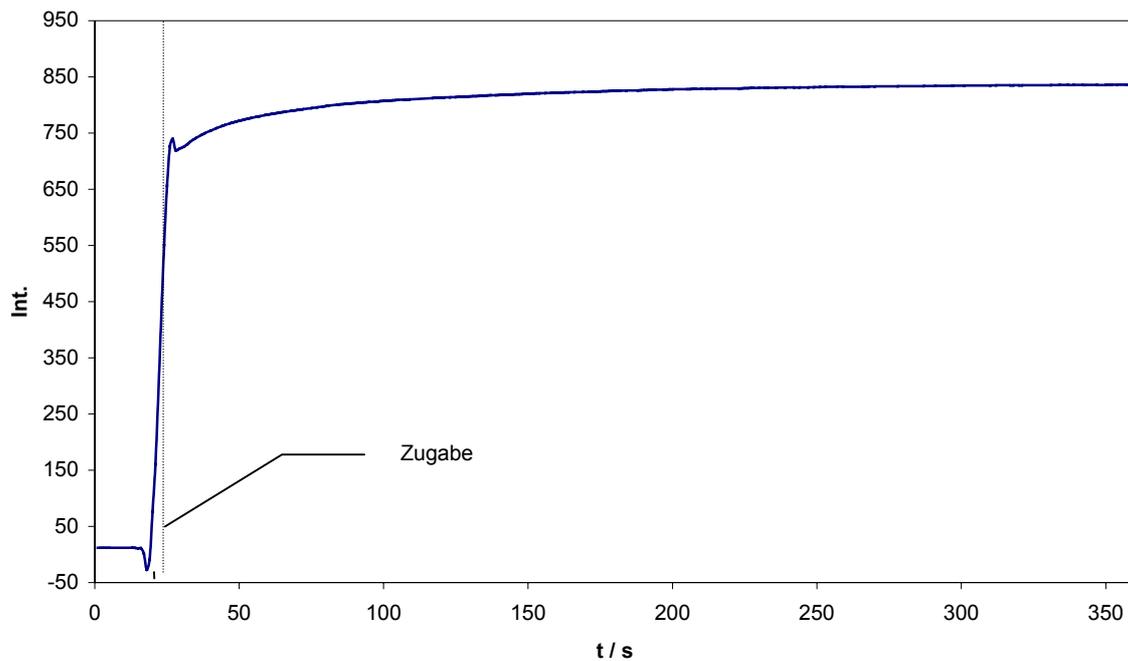
Zur Aufnahme der Aufziehkurve wurde eine Lösung von 3 mL aq. tridest. mit 200 µL der Vesikel-Suspension mit 200 µL ethanolischer Lösung von **26a** versetzt und jede Sekunde die Probenfluoreszenz bei 420 nm<sup>103</sup> gemessen.



**Abb. 59:** Fluoreszenzmessungen an dem System Tpm<sup>Bu</sup>-Di-4-ASPy (**26a**) / Wasser. Die Intensitätszunahme der Fluoreszenz in Gegenwart von DOPC-Vesikeln ist deutlich zu erkennen.

<sup>103</sup> Die Anregung erfolgte nicht im Absorptionsmaximum bei 500 nm, da dann die Fluoreszenzemission den Messbereich überschritten hätte.

In wässriger Lösung ist kaum Fluoreszenz zu beobachten. Man erkennt eine deutliche Intensitätszunahme (ca. Faktor 30) der Fluoreszenz des Styryl-Chromophors in Gegenwart der DOPC-Vesikel, was mit dem Einbau des Farbstoffteils des Moleküls in die Membran im Einklang steht. Ebenfalls ist eine Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums um 25 nm von 618 nm auf 593 nm zu beobachten (Abb. 59).

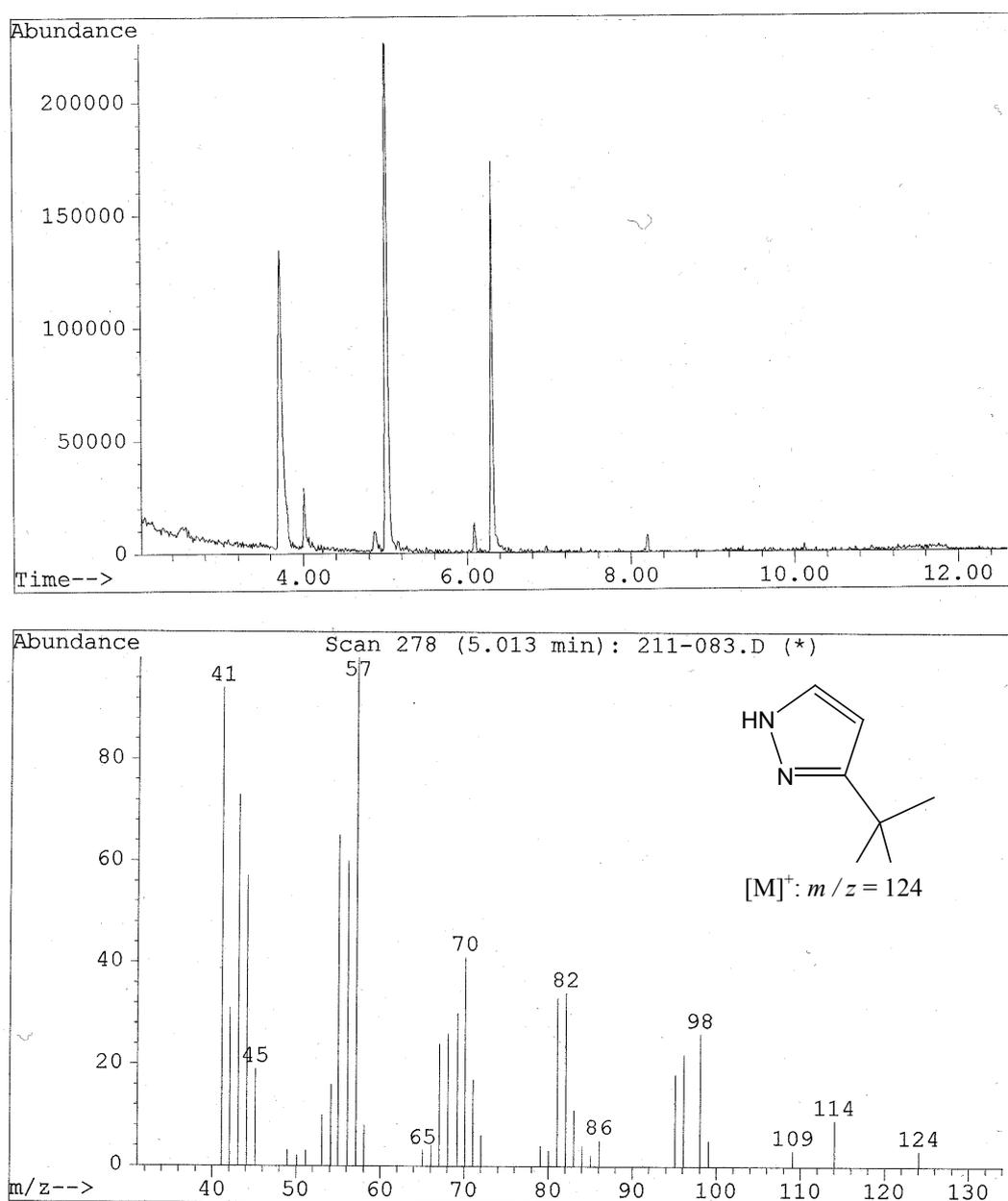


**Abb.60:** Aufziehkurve von Tpm<sup>tBu</sup>-Di-4-ASPy (**26a**) auf DOPC-Vesikel. Das Einlagerungsgleichgewicht stellt sich bereits direkt nach Zugabe von **26a** zu der Vesikel-Suspension ein.

Der in Abb.60 dargestellte Verlauf der Aufziehkurve von **26a** in die multilamellaren DOPC-Vesikel zeigt den typischen Habitus einer Sättigungskurve. Die Einlagerung von **26a** in die Vesikel ist sehr schnell, nach 40 Sekunden hat sich das Einlagerungsgleichgewicht bereits zu 90 % eingestellt und nach 6 min ist das Gleichgewicht erreicht.

## 5 Hydrolysestabilität von Tpm<sup>tBu</sup>-Di-4-ASPy in vesikulärer Phase

Eine vesikuläre Lösung von **26a**, die wie in 4.1 beschrieben hergestellt wurde, wurde mit  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versetzt und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Natriumsulfidlösung versetzt um das Zink zu entfernen und mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde mittels GC-MS-Kopplung untersucht, wobei 3-*tert.*-Butylpyrazol anhand der Retentionszeit von 5.01 min und dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 124$  nachgewiesen werden konnte (Abb. 61).



**Abb. 61:** Gaschromatogramm des Reaktionsansatzes (oben) und zugehöriges Massenspektrum der Verbindung mit der Retentionszeit von 5.01 min (unten).

Der Ligand **26a** ist somit wie auch die Tris(pyrazolyl)methane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in 3-Position nicht hydrolysebeständig. So berichtet VAHRENKAMP, dass bei den Versuchen zur Synthese von Zinkkomplexen von Tris(pyrazolyl)methan-Liganden zumeist die entsprechenden Bis- und Tris(pyrazol)zinkkomplexe isoliert wurden.<sup>104</sup> Eine ähnliche Empfindlichkeit des kürzlich dargestellten Tris(azolyl)methanthiolat-Liganden gegenüber feuchter Luft wird von MEWS berichtet.<sup>105</sup>

## 6 Diskussion

Die Umsetzung lithierter Tris(pyrazolyl)methane mit Elektrophilen ist eine nahezu universell anwendbare Derivatisierungsmethode. So konnte die Palette von Alkylhalogeniden als Kohlenstoffelektrophilen um CO<sub>2</sub>-analoge Carbonylverbindungen und Phosphorelektrophile erweitert werden.

Besonders das Tris(pyrazolyl)phosphonat **22** ist interessant. Durch Verseifung sollte das freie Phosphonat zugänglich sein, das eine ähnlich interessante Koordinationschemie wie Tpms zeigen sollte.

Es konnte gezeigt werden, dass die Tris(pyrazolyl)propanole **24a** und **24b** über die OH-Funktion weiter derivatisiert werden können. So konnten die Ester **19a,b**, **20** und **21a,b** in guten Ausbeuten dargestellt werden.

Besonders die Veresterung mit dem Styrylfarbstoff lieferte die Verbindungen **26a** und **26b**. Anhand von **26a** konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen membrangängig sind. Durch die umgebungsabhängige Fluoreszenz des Styrylteiles kann die Inkorporation direkt verfolgt werden. Allerdings ist in micellaren Lösungen von **26a** in Gegenwart von Zinkionen freies Pyrazol nachzuweisen. Somit sind Tris(pyrazolyl)methan-Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in 3-Position auch in micellaren Lösungen nicht hydrolysebeständig.

---

<sup>104</sup> C. Titze, J. Hermann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 1095-1103

<sup>105</sup> M. Müller, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 1285-1287

## F. Experimenteller Teil

### 1 Allgemeines

Die Reaktionen zur Ligandendarstellung wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften<sup>106</sup> getrocknet, destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Für Feinfiltrationen wurden Membranfilter (regenerierte Cellulose) der Firma *Schleicher & Schuell* mit einer Porengröße von 1  $\mu\text{m}$  verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma *Bruker*, Modell IFS 66, aufgenommen. Die Registrierung der Proben erfolgte im Festkörper als KBr-Preßling. Folgende Abkürzungen wurden für die Intensitätsangaben verwendet:

vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; br = breit.

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln unter Verwendung von 5 mm Glasröhrchen vermessen. Als Referenz diente das aus dem unvollständig deuteriertem Lösungsmittel stammende Signal ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{H}} = 7.30$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm;  $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ :  $\delta_{\text{H}} = 5.84$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 49.1$  ppm).

Die Aufnahmen der  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektren erfolgten auf 200 MHz- und 500 MHz-Geräten des Typs *Bruker* AM 200 und *Bruker* DRX 500. Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett; d = Dublett; dd = Dublett von Dubletts; t = Triplett; dt = Dublett von Triplets; q = Quartett; quint = Quintett; sept = Septett; m = Multipllett.

---

<sup>106</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Auflage, 1993, Barth, Dt. Verl. Der Wiss., Leipzig

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Specord S 100 von *Analytik Jena* aufgenommen. Die Datenaufnahme und –behandlung erfolgte mit dem Programm *Aspect Plus*<sup>107</sup>. Die Temperierung der Küvetten erfolgte mit einem Thermostaten *Lauda C20*.

Die Bestimmung der pK<sub>S</sub>-Werte erfolgte potentiometrisch. Es wurde eine *Schott* pH-Einstabmeßkette (H 61, Thalamid-Ableitung, Pt-Diaphragma, 3.5 M KCl-Elektrolyt), sowie das *Schott* pH-Meter CG 861 mit Titronic T 200 (*Schott* Geräte Hofheim a.Ts.) verwendet. Die Daten wurden generiert und registriert mit dem Programm *Mini\_T* 4.0<sup>108</sup>. Die Daten der Blanktitration wurden mit *Autoblank* 3.0<sup>108</sup> ausgewertet, die Auswertung der Daten der potentiometrischen Titration erfolgte mit dem Programm *Winscore*<sup>109</sup>.

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

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

Die Röntgenstrukturbestimmungen wurden im Arbeitskreis Prof. W. Frank im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie durchgeführt. Es wurden Röntgengeräte der Firma *Siemens* (Vierkreisdiffraktometer *Siemens* P3) verwendet. Die Beugungsdaten wurden mit dem Programm *SHELXS-97* ermittelt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1-Ethoxymethyl-2-phenylimidazol<sup>110</sup>

1-Ethoxymethyl-2-methylimidazol<sup>110</sup>

Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat<sup>111</sup>

---

<sup>107</sup> Aspect Plus, Spektralanalytische Software, 1997, Analytik Jena, Jena.

<sup>108</sup> A. Bier, G. Hägele, *GIT Fachz. Lab.*, 1992, 6, 671-674.

<sup>109</sup> I. Reimann, *Dissertation*, 2000, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

<sup>110</sup> R. Breslow, J.T. Hunt, R. Smiley, T. Tarnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5337-5342

<sup>111</sup> G.J. Kubas, *Inorg. Synth.*, 1979, 19, 90-91

## 2 Darstellung von Tris[2-isopropylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>Pr</sup>) (1)

### 2.1 Darstellung von 1-Dimethoxymethyl-2-isopropylimidazol (1a)

Die Darstellung erfolgt nach einer modifizierten Methode nach *BROWN* und *CURTIS* zur Darstellung von 1-Diethoxymethylimidazol.<sup>112</sup> 22 g (0.2 mol) 2-Isopropylimidazol, 120 g (0.8 mol) Orthoameisensäuretrimethylester und 1 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden erhitzt, bis kein Methanol mehr aus dem Reaktionsansatz destilliert werden konnte. Überschüssiger Orthoameisensäureester wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. 25 g farbloses Öl (68 %), Sdp. 75 °C ( $4.4 \cdot 10^{-1}$  mbar)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	3.02 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	3.26 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )
	5.85 (s, 1H, CH(OMe) <sub>2</sub> )
	6.83 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H <sub>4im</sub> )
	6.98 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H <sub>5im</sub> )

IR (KBr):	3109 w, 2970 s, 2937 w, 2838 w, 1525 m, 1489 , 1447 m, 1428 w, 1380 w, 1341 m, 1262 m, 1216 w, 1198 w, 1071 s, 1000 m, 928 w, 907 w, 830 w, 751 w, 726 m
-----------	--

Massenspektrum (EI):	$m/z$ (%) = 184 (3) [M] <sup>+</sup> , 153 (11) [M-OMe] <sup>+</sup> , 75 (100) [HC(OMe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
----------------------	--

### 2.2 Darstellung von 1-Diethoxymethyl-2-isopropylimidazol (1b)

Die Darstellung erfolgt analog zu der von **1a**, nur dass Orthoameisensäuretriethylester verwendet wird.

31 g farbloses Öl (73 %), Sdp. 65 °C ( $2.0 \cdot 10^{-2}$  mbar)

<sup>112</sup> N. J. Curtis, R. S. Brown, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 4038-4040.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.13 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 1.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.03 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.3 – 3.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 5.94 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OEt})_2$ ) 6.83 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, $H_{4\text{im}}$ ) 6.98 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, $H_{5\text{im}}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	5.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.4 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 27.0 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 62.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 101.2 ( $\text{CH}(\text{OEt})_2$ ), 116.3 ( $C_{5\text{im}}$ ), 127.2 ( $C_{4\text{im}}$ ), 153.1 ( $C_{2\text{im}}$ )
IR (KBr):	3109 w, 2977 s, 2932 w, 1523 m, 1488 m, 1428 w, 1382 m, 1336 m, 1260 m, 1182 w, 1069 s, 937 m, 913 w, 844 w, 813 m, 750 w, 726 m
Massenspektrum (EI):	$m/z$ (%) = 212 (3) $[\text{M}]^+$ , 167 (11) $[\text{M-OEt}]^+$ , 103 (99) $[\text{HC}(\text{OEt})_2]^+$

Zu 10.6 g (0.05 mol) 1-Diethoxymethyl-2-isopropylimidazol (**1b**) in 300 mL Diethylether werden bei  $-78$  °C 33 mL (53 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Die Lösung wird 30 min bei  $-78$  °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78$  °C werden 1.49 mL (16.7 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 10 mL Diethylether zugetropft. Die weiße Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 75 mL konzentrierte Ammoniaklösung zu, rührt 15 min, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das gelbe Öl wurde 12 h in 110 mL Aceton/Wasser 10:1 Gemisch zum Rückfluss erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Die Fällung wurde bei  $-20$  °C vervollständigt, der Feststoff filtriert und aus Aceton/Methanol umkristallisiert.

2.10 g weißes Pulver (35 %)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.03 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 6.83 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, $H_{4\text{im}}$ )
---------------------------------------	--

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.4 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 27.0 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 62.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 101.2 ( $\text{CH}(\text{OEt})_2$ ), 116.3 ( $\text{C5}_{\text{im}}$ ), 127.2 ( $\text{C4}_{\text{im}}$ ), 153.1 ( $\text{C2}_{\text{im}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ): - 80

IR (KBr): 3129 w, 3026 w, 2967 s, 1559 m, 1461 m, 1419 m, 1380 w, 1296 m, 1264 w, 1168 w, 1141 m, 1108 w, 1074 m, 1005 s, 929 w, 783 w, 742 w, 659 m, 528 w

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 358 (30)  $[\text{M}]^+$ , 249 (38)  $[\text{M-im}^{i\text{Pr}}]^+$

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{OP}$ (358.42):	C 57.4	H 7.76	N 22.3
	C 58.5	H 7.4	N 22.4

## 2.3 Kobaltkomplexe mit 4-TIP<sup>iPr</sup>

### 2.3.1 Darstellung von $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoCl}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}\cdot\frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$ (3a)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 65 mg (50 mmol)  $\text{CoCl}_2$  werden in Methanol gelöst und die tief blaue Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich blaue Kristalle.

0.18 g blaue Kristalle (72 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ): - 54 (HWB = 91 Hz)

IR (KBr): 3409 br, 3141 w, 3068 w, 2970 s, 1623 w, 1560 m, 1508 m, 1463 m, 1384 w, 1310 m, 1163 w, 1117 s, 1067 m, 1027 w, 791 m, 668 m, 571 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 479 (100)  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{CoCl}]^+$ , 416 (8)  $[(4\text{-TIP}^{i\text{Pr}})\text{Co-H}]^+$

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{CoN}_6\text{OP}$ (577.17):	ber.	C 45.3	H 6.5	N 15.1
	gef.	C 45.4	H 6.2	N 14.6

### 2.3.2 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)CoBr]Br·MeOH (3b)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.11 g (50 mmol) CoBr<sub>2</sub> werden in Methanol gelöst und die tief blaue Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich blaue Kristalle.

0.26 g blaue Kristalle (85 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): -61 (HWB = 138 Hz)

UV/Vis-Spektrum: λ = 483, 547, 589, 630, 917

IR (KBr): 3420 br, 3130 w, 3074 s, 2970 m, 1616 w, 1556 m, 1506 m, 1462 m, 1434 m, 1388 w, 1367 m, 1312 m, 1161 w, 1111 s, 1066 m, 1027 w, 744 w, 667 m, 580 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 496 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)CoBr]<sup>+</sup>

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> OP (577.17):	ber.	C 37.5	H 5.1	N 13.8
	gef.	C 37.5	H 5.1	N 13.6

### 2.3.3 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (3c)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.15 g (50 mmol) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich violette Kristallnadeln.

0.23 g violette Kristalle (85 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 27 (HWB = 49 Hz)

UV/Vis-Spektrum: λ = 515

IR (KBr): 3161 m, 3085 w, 2972 w, 1705 w, 1623 w, 1562 m, 1508 w, 1464 w, 1385 vs, 1310 w, 1163 w, 1117 s, 1063 w, 1028 w, 808 w, 745 m, 670 m, 580 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 479 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Co(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, 416 (46) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Co-H]<sup>+</sup>

C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>CoN<sub>8</sub>O<sub>8</sub>P (541.37): ber. C 38.6 H 5.6 N 18.9  
gef. C 38.3 H 5.5 N 18.3

### 2.3.4 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·MeOH·H<sub>2</sub>O (3d)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.13 g (50 mmol) Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich violette Kristalle.

0.22 g violette Kristalle (83 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 46 (HWB = 54 Hz)

IR (KBr): 3420 br, 3150 w, 3072 w, 2970 m, 1559 s, 1509 w, 1464 w, 1403 m, 1308 w, 1163 w, 1124 m, 1064 w, 1019 w, 932 w, 791 w, 672 m, 580 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 476 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Co(OAc)]<sup>+</sup> (100) ]<sup>+</sup>, 416 (17) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Co-H]<sup>+</sup>

C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P (535.45): ber. C 47.2 H 6.7 N 14.4  
gef. C 47.3 H 6.2 N 14.1

## 2.4 Nickelkomplexe mit 4-TIP<sup>iPr</sup>

### 2.4.1 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)NiCl]Cl·MeOH (4a)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.12 g (50 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die grüne Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich rot-violette Kristalle.

0.16 g rot-violette Kristalle (62 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): -40 (HWB = 138 Hz)

UV/Vis-Spektrum:  $\lambda = 424, 480, 557, 801, 900$

IR (KBr): 3381 br, 3143 w, 3076 w, 2970 s, 1622 w, 1561 m, 1508 m, 1463 m, 1437 w, 1392 w, 1367 w, 1310 m, 1243 w, 1162 w, 1118 s, 1066 w, 1029 w, 787 m, 745 w, 670 m, 586 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 451 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)NiCl]<sup>+</sup>

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiOP (541.13):	ber.	C 43.9	H 6.0	N 16.2
	gef.	C 43.8	H 5.8	N 16.5

#### 2.4.2 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Ni(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]NO<sub>3</sub>·4MeOH (4b)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.15 g (50 mmol) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die grüne Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich hellgrüne Kristallnadeln.

0.22 g hellgrüne Kristalle (80 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): - 40 (HWB = 138 Hz)

UV/Vis-Spektrum:  $\lambda = 398, 654, 774, 1006$

IR (KBr): 3191 br, 3093 w, 2975 w, 1616 w, 1563 m, 1511 m, 1447 w, 1383 s, 1326 w, 1269 w, 1162 w, 1181 w, 1164 w, 1115 m, 1063 w, 1020 w, 807 m, 673 m, 545 w

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 478 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Ni(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>

C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>10</sub> P (541.13):	ber.	C 39.5	H 6.5	N 16.7
	gef.	C 41.2	H 6.1	N 16.5

## 2.5 Kupferkomplexe mit 4-TIP<sup>iPr</sup>

### 2.5.1 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)CuCl<sub>2</sub>·MeOH (5a)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.07 g (50 mmol) wasserfreies CuCl<sub>2</sub> werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle.

0.19 g dunkelgrüne Kristalle (77 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 1 (HWB = 38 Hz)

IR (KBr): 3426 br, 3142 w, 2970 s, 1612 w, 1557 w, 1512 m, 1465 w, 1465 w, 1394 w, 1368 w, 1305 w, 1237 w, 1163 w, 1120 s, 1063 w, 798 m, 668 m, 580 m

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> CuOP (492.88):	ber.	C 43.5	H 6.0	N 16.0
	gef.	C 43.8	H 5.9	N 16.1

### 2.5.2 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3MeOH (5b)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.12 g (50 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich grüne Kristalle.

0.23 g grüne Kristalle (80 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 1 (HWB = 88 Hz)

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 483 (19) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Cu(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>

C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> N <sub>8</sub> CuO <sub>10</sub> P (578.02):	ber.	C 39.5	H 5.4	N 19.4
	gef.	C 39.5	H 5.5	N 19.2

## 2.6 Zinkkomplexe mit 4-TIP<sup>iPr</sup>

### 2.6.1 Darstellung von [(4-TIP<sup>iPr</sup>)ZnCl]Cl·MeOH (6a)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 68 mg (50 mmol) ZnCl<sub>2</sub> werden in Methanol gelöst und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich farblose Kristallnadeln.

0.10 g farblose Kristalle (42 %)

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol):  
1.39 (d, *J* = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
3.62 (sept., *J* = 7 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
7.55 (d, *J* = 2 Hz, 1H, H<sub>im</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 21.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 104.3, 125.6 (d, *J* = 56 Hz), 133.3, 159.9 (C<sub>2im</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): - 106 (HWB = 3 Hz)

IR (KBr): 3392 br, 3144 w, 3072 w, 2970 s, 1627 w, 1563 m, 1509 m, 1464 m, 1394 w, 1368 w, 1311 m, 1163 w, 1119 s, 1067 m, 1027 w, 797 w, 669 m, 582 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 457 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)ZnCl]<sup>+</sup>

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> ZnN <sub>6</sub> OP (494.72):	ber.	C 43.5	H 5.9	N 16.0
	gef.	C 43.1	H 5.7	N 16.4

### 2.6.2 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (6b)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.15 g (50 mmol) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich sehr feine Kristallnadeln.

0.16 g farblose Kristalle (60 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	1.34 (d, $J = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.42 (sept., $J = 7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 7.53 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{im}}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	21.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 125.6 (d, $J = 55$ Hz), 133.5, 159.6 ( $\text{C}_{2\text{im}}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	-106 (HWB = 2 Hz)
IR (KBr):	3434 br, 3175 br, 3092 w, 2975 w, 1624 w, 1565 m, 1513 m, 1464 w, 1384 m, 1306 w, 1118 m, 1009 w, 807 w, 745 w, 670 m, 584 w
Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ):	$m/z$ (%) = 484 (100) $[(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{NO}_3)]^+$
$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ZnN}_8\text{O}_7\text{P}$ (547.83):	ber. C 38.2 H 5.2 N 19.8 gef. C 38.7 H 4.6 N 19.4

### 2.6.3 Darstellung von $(4\text{-TIP}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (6c)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.11 g (50 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in Methanol gelöst und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich sehr feine Kristallnadeln.

0.17 g farblose Kristalle

$^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	1.35 (d, $J = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 2.08 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{COO}$ ) 3.47 (sept., $J = 7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 7.53 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{im}}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	21.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.0, 125.6 (d, $J = 55$ Hz), 159.8 ( $\text{C}_{2\text{im}}$ ), 263.3 (d, $J = 5$ Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol):	-106 (HWB = 4 Hz)

IR (Fluorolube): 3139, 2967, 1123, 1041, 971, 902, 649, 598, 509, 438

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 481 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Zn(OAc)]<sup>+</sup>

## 2.7 Weitere Metallkomplexe mit 4-TIP<sup>iPr</sup>

### 2.7.1 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)CrCl<sub>3</sub>·4MeOH (7a)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 78 mg (50 mmol) CrCl<sub>3</sub> werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle.

0.26 g dunkelgrüne Kristalle (85 %)

UV/Vis-Spektrum:  $\lambda$  = 447, 606

IR (KBr): 3088 br, 2976 m, 2888 w, 2780 w, 1623 w, 1568 w, 1508 w, 1463 w, 1431 m, 1392 w, 1367 w, 1294 w, 1161 w, 1118 m, 1063 w, 1017 m, 789 w, 672 m, 588 m, 554 w, 455 w

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 480 (59) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)CrCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P (612.91):	ber.	C 41.15	H 6.41	N 13.71
	gef.	C 42.11	H 6.57	N 12.62

## 2.7.2 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)Mn(CO)<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)·CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (7b)

In einem mit Aluminiumfolie umwickelten Schlenkrohr werden 0.13 g Mn(CO)<sub>5</sub>Br (0.5 mmol) und 0.13 g AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (0.5 mmol) in 30 mL Aceton für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wird über Microporefilter von ausgefallenem AgBr abfiltriert. Es werden 0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> zugegeben, die Lösung für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.30 g gelber Feststoff (83 %)

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  
1.34 (d, *J* = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
3.42 (sept., *J* = 7 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
7.53 (d, *J* = 2 Hz, 1H, H<sub>im</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): - 103 (HWB = 2 Hz)

IR (KBr): 3224 br, 3095 w, 2976 w, 2026 s, 1931 vs, 1563 w, 1507 w, 1464 w, 1432 w, 1397 w, 1372 w, 1243 m, 1172 w, 1120 w, 1058 w, 1030 m, 786 w, 673 m, 638 m, 591 w, 519 w

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  
*m/z* (%) = 497 (65) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 441 (37) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Mn(CO)]<sup>+</sup>, 413 (100) [(4-TIP<sup>iPr</sup>)Mn]<sup>+</sup>

C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> F <sub>3</sub> MnO <sub>8</sub> PS:	ber.	C 41.6	H 4.9	N 11.6
	gef.	C 40.8	H 5.1	N 11.5

## 2.7.3 Darstellung von (4-TIP<sup>iPr</sup>)Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (7c)

0.18 g (50 mmol) 4-TIP<sup>iPr</sup> und 0.15 g (50 mmol) Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O werden in Methanol gelöst und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. Nach 3 bis 5 Tagen bilden sich farblose Kristalle.

0.24 g farblose Kristalle (82 %)

$^1\text{H-NMR}$ ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):	1.36 (d, $J = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.38 (sept., $J = 7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 7.50 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $H_{\text{im}}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):	21.9, 30.0, 126.3 (d, $J = 62$ Hz), 134.3, 159.6
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):	-100 (HWB = 4 Hz, $d_{\text{sat.}} \text{}^3J_{\text{Cd-P}} = 44$ Hz)
$^{113}\text{Cd}$ NMR ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):	111 $^{113}$ (d, $^3J_{\text{Cd-P}} = 33$ Hz).
IR (KBr):	3436 br, 3235 w, 3082 w, 2970 m, 1623 w, 1558 w, 1506 w, 1463 m, 1384 s, 1308 w, 1161 w, 1108 m, 1065 w, 1019 w, 839 w, 668 m, 544 w
Massenspektrum (FAB $^+$ ):	$m/z$ (%) = 534 (28) $[(4\text{-TIP}^{\text{Pr}})\text{Cd}(\text{NO}_3)]^+$
$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CdN}_8\text{O}_9\text{P}$ (594.85):	ber. C 33.3 H 5.1 N 17.3 gef. C 33.5 H 4.5 N 17.2

### 3 Darstellung von Tris[2-*tert.*-butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP $^{\text{tBu}}$ ) (8)

#### 3.1 Darstellung von 1-Methoxymethyl-2-*tert.*-butylimidazol (8a)

12.4 g (0.1 mol) 2- *tert.*-Butylimidazol wird in thf mit 2.4 g (0.1 mol) NaH gerührt, bis keine Gasentwicklung beobachtbar ist. Danach tropft man 0.8 g (0.1 mol) Chlormethylmethylether in thf zu der Lösung, lässt über Nacht rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert fraktioniert.

33 g farbloses Öl (71 %), Sdp. 46 °C ( $2.0 \cdot 10^{-2}$  mbar)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.35 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 3.23 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ ) 5.23 (s, 2H, $\text{CH}_2$ ) 6.80 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, $H_{\text{im}}$ ) 6.82 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, $H_{\text{im}}$ )
---------------------------------------	---

$^{113}$  Referenziert gegen 1M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\delta = -182$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	30.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )
	34.1 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )
	56.2 ( $\text{OCH}_3$ )
	78.2 ( $\text{CH}_2\text{OMe}$ )
	122.2 ( $\text{C5}_{\text{im}}$ )
	126.46 ( $\text{C4}_{\text{im}}$ )
	155.2 ( $\text{C2}_{\text{im}}$ )

IR (KBr):	3435 w, 3105 w, 2965 s, 1530 w, 1491 m, 1395 w, 1364 m, 1281 w, 1259 m, 1185 m, 1140 w, 1129 w, 1096 s, 1023 m, 968 w, 918 m, 725 m
-----------	---

### 3.2 Darstellung von Tris(1-methoxymethyl-2-*tert.*-butylimidazol-5-yl)phosphan (9)

In einem sekurierten 250 mL Dreihalskolben werden 4.0 g (24 mmol) 1-Methoxymethyl-2-*tert.*-butylimidazol **8a** in 100 mL abs. thf gelöst. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 17 mL (27 mmol) 1.6 M BuLi gegeben und 30 min. gerührt. Die Lösung wird langsam innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Sehr langsam werden 0.58 mL (6.5 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 10 mL abs. thf zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das abs. thf wird durch abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzt, 50 mL konz. Ammoniaklösung zugegeben, die zweiphasige Mischung 1 h gut gerührt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit aq. dest. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das orange Öl wird in *n*-Hexan aufgenommen, woraus das Produkt nach einigen Tagen kristallisiert.

2.0 g farblose Kristalle (47 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
	3.15 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ )
	5.36 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ )
	6.79 (s, 1H, $H_{\text{im}}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 30.6 (( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH)  
 35.0 (( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH)  
 56.0 ( $\text{OCH}_3$ )  
 76.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OMe}$ )  
 125.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C5}_{\text{im}}$ )  
 137.1 ( $\text{C4}_{\text{im}}$ )  
 160.5 ( $^3J_{\text{PC}} = 2.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C2}_{\text{im}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -87

IR (KBr): 2963 m, 1483 m, 1360 m, 1338 w, 1247 m, 1190 m,  
 1098 m, 1024 w, 947 w, 911 w, 759 m, 731 w, 657 w,  
 615 w

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 532 (7)  $[\text{M}]^+$

### 3.3 Darstellung von Tris[2-*tert*-butylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>*t*Bu</sup>) (8)

Um die Schutzgruppen zu entfernen erhitzt man in einem 100 mL Schlenkkolben mit Rückflußkühler 1.03 g (1.93 mmol) des geschützten Tris(imidazolyl)-phosphins **9** mit 40 mL eines 1:1 Gemisches aus 20 %iger Salzsäure und Ethanol 5 Stunden. Die Lösung wird in 100 mL 1 M Kalilauge gegossen, der entstehende Feststoff abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

0.65 g weißes Pulver (84 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): 2.30 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
 7.90 (s, 3H,  $H_{\text{im}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): -84

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 401 (55)  $[\text{M}]^+$ , 277 (100)  $[\text{M-im}^{\text{tBu}}]^+$

IR (KBr): 3179 w, 2964 m, 1549 w, 1460 w, 1366 m, 1259 m, 1105  
 m, 1074 m, 1005 s, 999 w, 799 w, 742 w, 667 m

### 3.4 Kobaltkomplexe mit 4-TIP<sup>tBu</sup>

#### 3.4.1 Darstellung von (4-TIP<sup>tBu</sup>)CoCl<sub>2</sub>·MeOH (10)

0.20 g (50 mmol) 4-TIP<sup>tBu</sup> und 65 mg (50 mmol) CoCl<sub>2</sub> werden in Methanol gelöst und die tief blaue Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet.

0.20 g blaue Kristalle (72 %)

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 494 (100) [(4-TIP<sup>tBu</sup>)CoCl]<sup>+</sup>

C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> OP (562.39):	ber.	C 47.0	H 6.6	N 14.9
	gef.	C 46.3	H 6.7	N 14.6

### 3.5 Zinkkomplexe mit 4-TIP<sup>tBu</sup>

#### 3.5.1 Darstellung von (4-TIP<sup>tBu</sup>)ZnCl<sub>2</sub>·MeOH (11)

0.20 g (50 mmol) 4-TIP<sup>tBu</sup> und 68 mg (50 mmol) ZnCl<sub>2</sub> werden in Methanol gelöst und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet.

0.11 g farblose Kristalle (40 %)

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 2.49 (s, 27 H)  
8.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.3 Hz, 3H, H<sub>im</sub>)

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 29.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)  
34.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)  
124.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 56.9 Hz, C<sub>5im</sub>)  
134.5 (C<sub>4im</sub>)  
163.0 (C<sub>2im</sub>)

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): - 106 (HWB = 6 Hz)

IR (KBr): 3150 br, 2965 s, 1728 w, 1561 m, 1506 m, 1464 w, 1408 m, 1368 m, 1340 m, 1252 m, 1216 m, 1179 w, 1107 s, 1074 m, 1031 w, 793 w, 668 m, 620 w, 554 w, 522 w

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 499 (100) [(4-TIP<sup>tBu</sup>)ZnCl]<sup>+</sup>

C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>ZnN<sub>6</sub>OP (568.84): ber. C 46.5 H 6.6 N 14.8  
gef. C 46.7 H 7.0 N 12.7

## 4 Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan (4-TIP<sup>Ph</sup>) (12)

### 4.1 Darstellung von Tris(1-ethoxymethyl-2-phenylimidazol-5-yl)phosphan (13a)

In einem sekurierten 250 mL Dreihalskolben werden 5.0 g (24 mmol) 1-Ethoxymethyl-2-phenylimidazol<sup>110</sup> in 100 mL abs. thf gelöst. Zu der auf -78°C gekühlten Lösung werden 17 mL (27 mmol) 1.6 M BuLi gegeben und 30 min. gerührt. Die Lösung wird langsam innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und erneut auf -78°C abgekühlt. Sehr langsam werden 0.58 mL (6.5 mmol) PCl<sub>3</sub> in 10 mL abs. thf zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung 1 h bei -78°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das abs. thf wird durch abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ersetzt, 50 mL konz. Ammoniaklösung zugegeben, die zweiphasige Mischung 1 h gut gerührt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit aq. dest. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das orange Öl aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O oder Toluol umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblose Kristalle. 2.04 g weißes Pulver (50 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.89 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 9H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)  
3.27 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)  
5.37 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-)  
7.18 (3H, s,  $H_{im}$ )  
7.36 – 7.42 (m, 9H, Ph),  
7.61 – 7.64 (m, 6H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.9, 64.2, 74.6 (d,  $J = 8.5$  Hz), 125.4, 128.6, 129.1, 129.4, 129.6, 129.8, 130.6, 139.1, 153.4 (d,  $J = 3.6$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -90

IR (KBr): 3118 w, 3056 w, 2969 s, 2889 m, 1604 w, 1524 w, 1488 m, 1447 s, 1395 w, 1376 m, 1359 m, 1284 w, 1251 m, 1221 w, 1160 w, 1139 w, 1098 s, 1047 w, 1023 m, 930 m, 895 m, 865 m, 779 m, 700 s, 654 m

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 634 (18)  $[\text{M}]^+$ , 559 (3)  $[\text{M-Ph}+2\text{H}]^+$ , 433 (2)  $[\text{M-im}^{2\text{-Ph,N-CH}_2\text{OEt}}]^+$

$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}$ (634.71):	ber.	C 68.0	H 6.3	N 13.2
	gef.	C 67.9	H 6.1	N 13.2

## 4.2 Darstellung von Tris(1-methoxymethyl-2-phenylimidazol-5-yl)phosphan (13b)

Die Darstellung erfolgt analog zu der von **13a**.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.15 (s, 9H,  $-\text{CH}_3$ )  
5.35 (d,  $J = 0.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )  
7.23 (3H, s,  $H_{\text{im}}$ )  
7.36 – 7.45 (m, 9H, Ph),  
7.66 – 7.70 (m, 6H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 15.8, 56.4, 74.1 (d,  $J = 8.5$  Hz), 125.5, 129.2, 129.7, 130.0, 130.5, 139.2, 153.8 (d,  $J = 4.8$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -89

### 4.3 Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphan (12)

Um die Schutzgruppen zu entfernen erhitzt man in einem 250 mL Zweihalskolben mit Stickstoffhahn und Rückflußkühler 3.0 g (6.5 mmol) des geschützten Tris(imidazolyl)-phosphins **7a** mit 40 mL konz. HCl in 100 mL eines 1:1 Ethanol / aq. dest. Gemisches 5 Stunden. Aus der Lösung fällt ein rein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält das Produkt als das Trishydrochlorid.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 7.65 – 7.76 (m, 9H, Ph)  
8.10 – 8.15 (6m, H, Ph)  
8.23 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H, *H*<sub>im</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): 124.3, 128.6, 129.0, 129.1, 131.1, 131.2, 131.3, 135.0, 151.2 (d, *J* = 3.6 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol): -79

IR (KBr): 3403 br, 3064 m, 2890 w, 1607 w, 1554 m, 1502 w, 1461 s, 1396 m, 1269 w, 1167 w, 1123 w, 1088 m, 960 w, 774 m, 691 m, 665 w

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 460 (39) [M]<sup>+</sup>

C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> P·3HCl·6H <sub>2</sub> O (460.47):	ber.	C 47.8	H 5.4	N 12.4
	gef.	C 47.6	H 5.1	N 12.2

### 4.4 Darstellung von Tris[2-phenylimidazol-4(5)-yl]phosphanoxid (14)

50 mg (0.11 mmol) **7** werden in 5 mL Methanol mit 1mL 30 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und die Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde trocknet man den Feststoff im Feinvakuum.

50 mg weißes Pulver (97 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): -8

IR (KBr): 3403 br, 3140 m, 3065 w, 2920 w, 1634 w, 1552 w, 1505 w, 1481 m, 1453 w, 1389 w, 1227 w, 1124 m, 953 w, 776 m, 714 w, 693 m, 661 m, 594 m

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 477 (57)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 500 (19)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

## 4.5 Kobaltkomplexe mit 4-TIP<sup>Ph</sup>

### 4.5.1 Darstellung von $[(4\text{-TIP}^{\text{Ph}})\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{MeOH}$ (15)

0.23 g (50 mmol) 4-TIP<sup>Ph</sup> und 0.15 g (50 mmol)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in Methanol gelöst und die violette Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether überschichtet. 0.35 g violette Kristalle (92 %)

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 581 (10)  $[(4\text{-TIP}^{\text{Ph}})\text{Co}(\text{NO}_3)_2]^+$ , 534 (9)  $[(4\text{-TIP}^{\text{Ph}})\text{Co}-\text{H}]^+$

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_6\text{PCo} \cdot 2\text{MeOH}$ (707.51):	ber.	C 49.2	H 4.1	N 15.9
	gef.	C 49.3	H 3.9	N 15.8

## 4.6 Zinkkomplexe mit 4-TIP<sup>Ph</sup>

### 4.6.1 Darstellung von $(4\text{-TIP}^{\text{Ph}})\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (16)

0.23 g (50 mmol) 4-TIP<sup>Ph</sup> werden in 5 mL Methanol gelöst und 148 mg (50 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 1 mL Methanol hinzugegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, die Suspension wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zur Vervollständigung der Fällung eine Stunde im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhält man ein weißen Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): 8.5 (m, 9H, Ph)  
8.7 (m, 6H, Ph)  
8.84 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 1.5$  Hz, 3H,  $\text{H}_{\text{im}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_4]$ Methanol): - 105

IR (KBr): 3412 br, 3064 s, 3072 w, 2905 w, 1607 w, 1559 m, 1504 w, 1477 m, 1453 m, 1384 s, 1262 w, 1311 m, 1173 w, 1137 s, 1017 w, 1002 w, 922 w, 802 w, 777 m, 742 w, 722 m, 696 s, 671 w, 665 m, 587 m, 556 m

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_6\text{PZn}\cdot\text{MeOH}$  (681.92): ber. C 49.3 H 3.7 N 16.4  
gef. C 49.3 H 3.4 N 16.1

## 5 Versuch der Darstellung von Tris[2-methylimidazol-4(5)-yl]phosphan (17)

In einem sekurierten 250 mL Dreihalskolben werden 3.5 g (24 mmol) 1-Ethoxymethyl-2-methylimidazol<sup>110</sup> in 100 mL abs. thf gelöst. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 17 mL (27 mmol) 1.6 M BuLi gegeben und 30 min. gerührt. Die Lösung wird langsam innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Sehr langsam werden 0.58 mL (6.5 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 10 mL abs. thf zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das abs. thf wird durch abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzt, 50 mL konz. Ammoniaklösung zugegeben, die zweiphasige Mischung 1 h gut gerührt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit aq. dest. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

1.6 g gelbliches Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -73, -52, -25, 41



## 7 Carboxyalkylierung von (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CH

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Stickstoffhahn und Septum wird 382 mg (1 mmol) (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CH in 20 mL abs. Et<sub>2</sub>O gelöst. Bei -78 °C werden 1.1 mmol 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugegeben und für 30 min bei -78 °C und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird wiederum auf -78 °C abgekühlt, 1.1 mmol des jeweiligen Chlorameisensäureesters zugegeben und die Lösung 30 min bei -78 °C, dann 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Während des langsamen Erwärmens der Lösung bildet sich ein weißer Niederschlag. Man versetzt mit wenig aq. dest. und trennt die Phasen. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und im Ölpumpenvakuum entfernt.

### 7.1 Tris(3-*t*-butylpyrazolyl)essigsäureethylester, (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>Et (19a)

0.19 g farbloser Feststoff (42 %)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.31 (s, 9H, <i>t</i> Bu)
	1.38 (t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1 Hz)
	4.49 (q, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1 Hz, CH <sub>2</sub> )
	6.22 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.7 Hz)
	7.49 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.7 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	14.3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 30.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 32.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 63.9 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 89.7 (C(pz) <sub>3</sub> ), 103.4 (C <sub>4pz</sub> ), 132.0 (C <sub>5pz</sub> ), 163.4 (C <sub>3pz</sub> )
IR (KBr):	2964, 1769 (ν <sub>C=O</sub> ), 1529 (ν <sub>C=C</sub> ), 1366, 1229, 1063, 894, 772, 685
Massenspektrum (EI):	<i>m/z</i> (%) = 454 ([M] <sup>+</sup> ), 381 ([M-COOEt] <sup>+</sup> ), 331 ([M-pz <sup>tBu</sup> ] <sup>+</sup> )
C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (454.62):	ber. C 66.1 H 8.4 N 18.5
	gef. C 66.3 H 8.6 N 18.7

## 7.2 Tris(3-*t*-butylpyrazolyl)essigsäurebenzylester, (pz<sup>*t*Bu</sup>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>bn (19b)

0.30 g farbloser Feststoff (60 %)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.35 (s, 9H, <i>t</i> Bu) 5.50 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ) 6.27 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz) 7.34 – 7.45 (m, 5H, Ph) 7.54 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	30.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 31.8 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 89.7 (C(pz) <sub>3</sub> ), 101.9 (C <sub>4</sub> <sub>pz</sub> ), 135.0 (C <sub>5</sub> <sub>pz</sub> ), 156.9 (CO <sub>2</sub> bn), 163.5 (C <sub>3</sub> <sub>pz</sub> )
IR (KBr):	2961, 1768 (ν <sub>C=O</sub> ), 1528 (ν <sub>C=C</sub> ), 1364, 1244, 1058, 756

## 7.3 Tris(3-*t*-butylpyrazolyl)essigsäureanilid, (pz<sup>*t*Bu</sup>)<sub>3</sub>CC(O)NHPH (20)

0.18 g farbloser Feststoff (36 %)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.32 (s, 9H, <i>t</i> Bu) 6.22 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz) 7.03 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz) 7.17 (tt, 1H, <i>p</i> -Ph) 7.39 (tt, 2H, <i>m</i> -Ph) 7.65 – 7.70 (m, 2H, <i>o</i> -Ph) 11.86 (s, 1H, NH)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	30.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 32.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 89.4 (C(pz) <sub>3</sub> ), 103.5 (C <sub>4</sub> <sub>pz</sub> ), 120.5 ( <i>o</i> -Ph), 125.1 ( <i>p</i> -Ph), 129.4 ( <i>m</i> -Ph), 132.3 (C <sub>3</sub> <sub>pz</sub> ), 138.1 ( <i>i</i> - Ph), 160.6 (C(O)NH), 164.7 (C <sub>3</sub> <sub>pz</sub> )
Massenspektrum (EI):	<i>m/z</i> (%) = 501 ([M] <sup>+</sup> ), 409 ([M-HNPh] <sup>+</sup> ), 377 ([M-H-pz <sup><i>t</i>Bu</sup> ] <sup>+</sup> )

## 8 Carboxyalkylierung von (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>CH

Die Carboxyalkylierung von (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>CH erfolgt analog zu der für (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CH beschriebenen. Als Lösungsmittel wird auf Grund der Lösungseigenschaften von (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>CH anstelle von Et<sub>2</sub>O thf verwendet, das vor Zugabe der konz. Ammoniak-Lösung durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ersetzt wird.

### 8.1 Tris(3-phenylpyrazolyl)essigsäureethylester, (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>Et (21a)

0.37 g Farbloser Feststoff (72 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.43 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>)

4.56 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>)

6.76 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz)

7.35 – 7.47 (m, 3H, Ph)

7.80 – 7.85, (m, 2H, Ph)

7.86 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.3 (CH<sub>3</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>), 103.8, 104.8, 126.4 (*p*-Ph), 128.7 (*m*-Ph), 128.9 (*o*-Ph), 133.0, 133.7, 153.3 (CO<sub>2</sub>Et), 163.1 (C<sub>3</sub>pz)

IR (KBr) : 3060, 1767 (ν<sub>C=O</sub>), 1533 (ν<sub>C=C</sub>), 1500 (ν<sub>C=C</sub>), 1456, 1353, 1218, 1076, 887, 750, 692

Massenspektrum (EI): *m/z* (%) = 514 ([M]<sup>+</sup>), 441 ([M-CO<sub>2</sub>Et]<sup>+</sup>), 371 ([M-pz<sup>Ph</sup>]<sup>+</sup>)

C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (514.59):	ber.	C 72.4	H 5.1	N 16.3
	gef.	C 71.6	H 5.3	N 16.2

## 8.2 Tris(3-phenylpyrazolyl)essigsäurebenzylester, (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>bn (21b)

0.33 g leicht gelber Feststoff (60 %)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	5.41 (s, 2H, CH <sub>2</sub> )
	6.61 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz)
	7.15 – 7.30 (m, 14H, Aromaten)
	7.65 – 7.69 (m, 5H, Aromaten)
	7.70 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	69.7 (CH <sub>2</sub> Ph), 90.5 (C(pz) <sub>3</sub> ), 104.9 (C <sub>4pz</sub> ), 126.4, 126.5, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 133.0, 133.6, 134.8, 153.5 (CO <sub>2</sub> bn), 163.2 (C <sub>3pz</sub> )
IR (KBr):	3061, 1767 (ν <sub>C=O</sub> ), 1532 (ν <sub>C=C</sub> ), 1500 (ν <sub>C=C</sub> ), 1455, 1216, 1076, 750
Massenspektrum (EI):	<i>m/z</i> (%) = 577 ([M+H] <sup>+</sup> ), 433 ([M-pz <sup>Ph</sup> ] <sup>+</sup> )
C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (576.66):	ber. C 75.0 H 4.9 N 14.6
	gef. C 74.8 H 4.7 N 14.5

## 9 Darstellung von Tris(3-*t*-butylpyrazolyl)methylphosphonsäure-dimethylester, (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CP(O)(OMe)<sub>2</sub> (22)

In einem 100 mL Schlenkkolben wird zu einer Lösung von 508 mg (1.32 mmol) (pz<sup>tBu</sup>)<sub>3</sub>CH in 30 mL Et<sub>2</sub>O bei -78 °C 0.87 mL (1.39 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Die Lösung wird 30 min bei -78 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach abkühlen auf -78 °C gibt man 0.15 mL (1.39 mmol) Phosphorsäuredimethylesterchlorid (ACHTUNG! Acetylcholinesterase-Blocker) hinzu und lässt die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht rühren. Die Suspension wird mit aq. dest. versetzt und die Phasen getrennt (dreimal). Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der weiße Feststoff aus *n*-Pentan umkristallisiert. 0.35 g farblose Kristalle (72 %)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.33 (s, 9H, <i>t</i> Bu)
	3.80 (d, 6H, $^3J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz)
	6.18 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz)
	6.73 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	30.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $\text{OCH}_3$ ), 90.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 198.6$ Hz, $\text{C}(\text{pz})_3$ ), 103.4 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 131.0 (d, $^3J_{\text{PC}} =$ 2.4 Hz, $\text{C}_{5\text{pz}}$ ), 164.1 ( $\text{C}_{3\text{pz}}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	12
IR (KBr):	2957, 1527, 1264 ( $\nu_{\text{P=O}}$ ), 1182, 1044 ( $\nu_{\text{P-OMe}}$ ), 834, 766, 557
Massenspektrum (EI):	$m/z$ (%) = 490 ( $[\text{M}]^+$ ), 381 ( $[\text{M-P}(\text{O})(\text{OMe})_2]^+$ ), 367 ( $[\text{M-pz}^{t\text{Bu}}]^+$ )
$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}$ (490.59):	ber. C 58.7 H 8.0 N 17.1 gef. C 58.5 H 8.0 N 17.4

## 10 Hydrogenolyse der Benzylester $(\text{pz}^{\text{R}})_3\text{CCO}_2\text{Bn}$

Der Benzylester wird in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch  $\{(\text{pz}^{t\text{Bu}})_3\text{CCO}_2\text{bn}: \text{MeOH}; (\text{pz}^{\text{Ph}})_3\text{CCO}_2\text{bn}: \text{MeOH} / \text{thf } 1 : 1\}$  mit 10 Gew.-% 5 % Pd auf Aktivkohle unter 1 bar  $\text{H}_2$  gerührt, bis das den eingesetzten Äquivalenten entsprechende Volumen  $\text{H}_2$  verbraucht wurde. Nach Filtration über Celite<sup>®</sup> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und im Feinvakuum entfernt. Die Hydrogenolyse verläuft quantitativ.

### 10.1 Tris(3-*t*-butylpyrazolyl)essigsäure, $(\text{pz}^{t\text{Bu}})_3\text{CCO}_2\text{H}$ (23)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	1.29 (s, 9H, <i>t</i> Bu)
	6.06 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz)
	7.46 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 30.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 52.3, 101.9 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{5\text{pz}}$ ), 157.0 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 163.5 ( $\text{C}_{3\text{pz}}$ )

IR (KBr): 3188 ( $\nu_{\text{C}(\text{O})\text{O-H}}$ ), 2963, 1739 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1465, 1367, 1207, 1106, 992, 790

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 381 (100%,  $[\text{M-COOH}]^+$ )

## 11 Hydroxyethylierung von $(\text{pz}^{\text{R}})_3\text{CH}$

Zu 10 mmol  $(\text{pz}^{\text{R}})_3\text{CH}$  in 30 mL abs. thf werden 6.9 mL (11 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und eine Stunde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Zu der Lösung gibt man 3.3 g (75 mmol) Ethylenoxid und rührt die Suspension eine Stunde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur. Man stoppt die Reaktion durch Zugabe von 1 mL aq. dest. entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und schüttelt mit aq. dest. aus. Die vereinigten org. Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, nach Filtration das Lösungsmittel entfernt und das Produkt aus *n*-Pentan oder Methanol umkristallisiert.

## 12 Tris-3,3,3-(3'-*t*-butylpyrazolyl)propanol, $(\text{pz}^{\text{tBu}})_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (24a)

0.21 g farblose Kristalle (50 %)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.34 (s, 9H)  
3.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ )  
3.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ )  
6.15 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ )  
6.31 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.6 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 58.5 ( $\beta\text{-CH}_2$ ), 94.2 ( $\text{C}(\text{pz})_3$ ), 104.3 ( $\text{C}_{4\text{pz}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{5\text{pz}}$ ), 165.6 ( $\text{C}_{3\text{pz}}$ )

IR (KBr): 3144 (b,  $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2962, 1525, 1367, 1215 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1080, 765

Massenspektrum (FAB $^+$ ):  $m/z$  (%) = 449 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 303 ( $[\text{M-pz}^{\text{tBu}}]^+$ )

C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O 426.61):	ber.	C 67.6	H 9.0	N 19.7
	ef.	C 67.6	H 9.2	N 19.9

### 12.1 Tris-3,3,3-(3'-phenylpyrazolyl)propanol, (pz<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (24b)

0.26 g farbloser Feststoff (55 %)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	3.72 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
	3.91 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
	5.44 (s, 1H, OH)
	6.55 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.8 Hz)
	6.69 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 2.5 Hz)
	7.27(m, 3H, <i>p</i> -H Ph)
	7.33 (m, 6H, <i>m</i> -H Ph)
	7.73 (m, 6H, <i>o</i> -H Ph)

<sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	44.0 (α-CH <sub>2</sub> ), 57.7 (β-CH <sub>2</sub> ), 93.9 (C(pz) <sub>3</sub> ), 104.6 (C <sub>4pz</sub> ), 126.4, 129.1, 129.2, 131.9, 132.6, 154.3 (C <sub>3pz</sub> )
---	---

Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 509 ([M+Na]<sup>+</sup>)

C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O (486.56):	ber.	C 74.0	H 5.4	N 17.3
	gef.	C 74.0	H 5.5	N 17.7

### 13 Veresterung von (pz<sup>R</sup>)C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH

In einem 100 mL Rundkolben 0.86 g (2.0 mmol) (pz<sup>tBu</sup>)C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH in 30 mL einer 1:1 Mischung aus Pyridin und Dichlormethan gelöst und 2.2 mmol des Carbonsäurechlorids oder Anhydrids zugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt, einmal mit 5 %iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit aq. dest. ausgeschüttelt. Die org. Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

### 13.1 Tris-3,3,3-(3'-*t*-butylpyrazolyl)-propylpalmitoylat, (pz<sup>*t*Bu</sup>)<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>31</sub> (25a)

0.84 g wachsartiger Feststoff (83 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.91 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub>)  
1.30 (s, 24H)  
1.33 (s, 9H, *t*Bu)  
1.65 (m, 2H, α-CH<sub>2</sub>)  
2.30 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, β-CH<sub>2</sub>)  
3.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)  
4.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)  
6.11 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz)  
6.39 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.5, 23.1, 25.4, 29.6, 29.7, 29.9, 30.0 (2 Signale), 30.1 (2 Signale), 30.3, 30.8, 32.3, 32.7, 34.8, 39.3, 61.3, 91.0 (C(pz)<sub>3</sub>), 103.0 (C4-pz), 129.9 (C5-pz), 162.1 (C3-pz), 174.1 (CO<sub>2</sub>)

IR (KBr): 2921, 1740 (ν<sub>C=O</sub>), 1526, 1367, 1163, 1055, 860, 758

Massenspektrum (EI): *m/z* (%) = 665 ([M]<sup>+</sup>), 542 ([M-pz<sup>*t*Bu</sup>]<sup>+</sup>)

C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (665.02):	ber.	C 72.2	H 10.3	N 12.6
	gef.	C 72.4	H 10.6	N 12.3

### 13.2 Tris-3,3,3-(3'-*t*-butylpyrazolyl)propyllauroylat, (pz<sup>*t*Bu</sup>)<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>23</sub> (25b)

1.10 g wachsartiger Feststoff (69 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.92 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub>)  
1.29 (s, 16H)  
1.33 (s, 9H, *t*Bu)  
1.64 (m, 2H, α-CH<sub>2</sub>)  
2.30 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, β-CH<sub>2</sub>)  
3.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)

4.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)  
6.11 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz)  
6.38 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.5, 23.1, 25.4, 29.6, 29.7 (2 Signale), 29.9, 30.0, 30.8, 31.1, 32.3, 32.7, 34.8, 39.3, 61.3, 91.0 (C(pz)<sub>3</sub>), 103.0 (C4-pz), 129.9 (C5-pz), 164.1 (C3-pz), 174.1 (CO<sub>2</sub>)

IR (KBr): 2961, 1737 (ν<sub>C=O</sub>), 1525, 1462, 1366, 1163, 1053, 979, 758

Massenspektrum (EI): *m/z* (%) = 609 ([M]<sup>+</sup>), 485 ([M-pz<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>)

C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (608.92):	ber.	C 71.0	H 9.9	N 13.8
	gef.	C 71.1	H 10.2	N 13.8

### 13.3 Tris-3,3,3-(3'-*t*-butylpyrazolyl)-propyl-*p*-nitrobenzoat, (pz<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (25c)

0.55 g leicht gelber Feststoff (48 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.33 (s, 9H, *t*Bu)  
3.85 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>)  
4.96 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>)  
6.15 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz)  
6.38 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz)  
8.19 (2H, *o*-H), 8.27(2H, *m*-H)

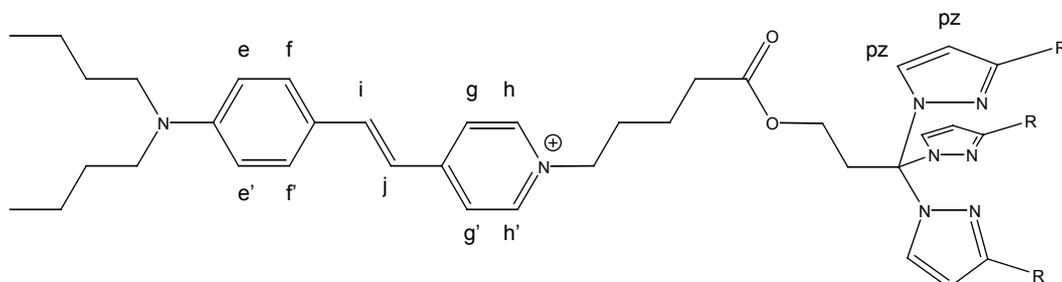
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 29.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.6, 61.5, 89.6 (C(pz<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 101.8, 122.4, 128.6, 128.9, 129.7, 135.0, 149.4, 162.9, 163.5

IR (KBr): 2960, 1731 (ν<sub>C=O</sub>), 1522, 1343, 1311(ν<sub>C-NO<sub>2</sub></sub>), 1267, 1166, 1094, 1055, 979, 853, 760, 719

Massenspektrum (EI): *m/z* (%) = 575 ([M]<sup>+</sup>), 452 ([M-pz<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>)

C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> (575.71):	ber.	C 64.7	H 7.2	N 17.0
	gef.	C 63.8	H 7.5	N 16.8

## 14 Darstellung der membrängängigen Liganden<sup>115</sup>



### 14.1 Darstellung von Tpm<sup>tBu</sup>-Di-4-ASPy (26a)

In einem Schlenkrohr werden 192 mg (0.45 mmol) Tpm<sup>tBu</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, 211 mg (0.43 mmol) 1-(4-Carboxybutyl)-4-[4-(N,N-Dibutylamino)-styryl]-pyridiniumbromid und 110 mg (0.43 mmol) BOP-Cl in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 0.2 mL Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wird erneut getrocknet, in wenig Ethanol aufgenommen und mit 30 mL aq. dest. versetzt. Das Lösungsmittel wird auf die Hälfte eingengt, filtriert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als orangerotes Pulver.

<sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]dmsO):	0.93 (t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 4'-, 4''-H)
	1.19 (t, 12H, J = 7.4 Hz)
	1.23 (s, 27H, <i>t</i> Bu)
	1.34 (sxt. 6H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.63 Hz)
	1.52 (sxt., 6H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz)
	1.89 (quint., 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6 Hz)
	2.35 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.3 Hz)
	3.09 (m, 8H)
	3.32-3.45 (Lösungsmittel: HOD in [D <sub>6</sub> ]dmsO und teilweise darunter A-CH <sub>2</sub> , 1', 1''-H)

<sup>115</sup> Die Bezeichnung der Positionen im Farbstoffteil geschieht in Anlehnung an D. Witzak, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000.

3.76 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz)  
 4.15 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz)  
 4.43 (m, 4H, B-CH<sub>2</sub> u.  $\alpha$ -H)  
 6.32 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, pz)  
 6.53 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, pz)  
 6.75 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, e-, e'-H)  
 7.14 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 15.8$  Hz, j-H)  
 7.58 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, f-, f'-H)  
 7.93 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 15.8$  Hz, i-H)  
 8.07 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, g-, g'-H)  
 8.78 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, h-, h'-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]dmsd): - 16

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 817 (52) [M]<sup>+</sup>

## 14.2 Darstellung von Tpm<sup>Ph</sup>-Di-4-ASPy (26b)

Die Darstellung erfolgt analog zu **26a**.

$^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]dmsd):

0.92 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4'-, 4''-H)  
 1.32 (sxt. 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz)  
 1.40 (quint., 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz)  
 1.52 (m, 6H)  
 1.76 (quint., 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz)  
 2.25 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz)  
 3.32-3.45 (Lösungsmittel: HOD in [D<sub>6</sub>]dmsd und teilweise darunter A-CH<sub>2</sub>, 1', 1''-H)  
 3.75 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz)  
 4.34 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz)  
 4.51 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz)  
 6.72 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, e-, e'-H)  
 6.96 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, pz)  
 7.08 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ , j-H)

7.35-7.45 (m, 12H)

7.54 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ , f-, f'-H)

7.83 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, pz)

7.88 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 16.0$  Hz, i-H)

8.01 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, g-, g'-H)

8.68 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ , h-, h'-H)

Massenspektrum (EI):  $m/z$  (%) = 877 (28)  $[\text{M}]^+$