

# Übergangsmetallthiolate – von molekularen Fragmenten sulfidischer Festkörper zu Modellen aktiver Zentren in Biomolekülen

Von Bernt Krebs\* und Gerald Henkel\*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Komplexen der Übergangsmetalle mit weichen Liganden spielen die Thiolate eine wichtige und aktuelle Rolle. Durch die vielfältigen elektronischen und sterischen Möglichkeiten einzähniger Liganden  $\text{RS}^\ominus$  und zweizähniger Chelatliganden  ${}^{\ominus}\text{SRS}^\ominus$  stabilisieren Thiolate ein weites Spektrum einkerniger, oligomerer und polymerer Komplexe mit neuen und bemerkenswerten Strukturen und Eigenschaften. Besondere Impulse hat der Entwicklung die Synthese polynuclearer käfigartiger homo- und heteroleptischer Metall-Schwefel-Gerüste gegeben, die in vielen Fällen als molekulare Ausschnitte aus Sulfid-Festkörperstrukturen anzusehen sind. Große Bedeutung haben Thiolate und Sulfidothiolate von Mo sowie der späten offenen- und geschlossenschaligen 3d-Metalle (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) und einiger ihrer Homologen (Au, Cd, Hg) als Modellkomplexe für biologisch wichtige Metallzentren mit Schwefelkoordination. Sie haben wesentlich zum Verständnis von Struktur, Bindung und Funktion der Reaktionszentren etwa in Ferredoxinen, Rubredoxinen, Nitrogenasen, blauen Kupferproteinen, Metallothioneinen sowie antiarthritischen Wirkstoffen beigetragen.

## 1. Einleitung

Thiolate von Übergangsmetallen bilden eine außerordentlich vielfältige Verbindungsklasse. Als typische weiche Liganden im Sinne von Pearson haben die elektronenreichen Thiolatgruppen  $\text{RS}^\ominus$  und ihre mehrfunktionellen Homologen eine starke Affinität zu vielen Metallen. Sie sind seit den Anfängen der Koordinationschemie als Liganden bekannt und waren für die Entwicklung dieses Teilgebietes der Anorganischen Chemie wichtig. Durch ihre chemischen Eigenschaften und ihre Schwerlöslichkeit haben die Metallthiolate auch praktische Anwendungen, z.B. in der Analytischen Chemie, gefunden. Allerdings konnte ein großer Teil der synthetisierten Produkte aus Mangel an geeigneten physikalischen Methoden nicht präzise charakterisiert werden.

Die Koordination und Bindung der Thiolatliganden  $\text{RS}^\ominus$  und  ${}^{\ominus}\text{SRS}^\ominus$  an das Metallzentrum ist sehr variabel. Schon die monofunktionellen Thiolate können terminal einzähnig,  $\mu_2$ -verbrückend oder  $\mu_3$ -verbrückend auftreten; die Koordinationsmöglichkeiten der difunktionellen Thiolat-Anionen sind noch größer. Ein- und mehrkernige Komplexverbindungen mit vollständiger Thiolat- und/oder Sulfid-Koordinationssphäre haben aus verschiedenen Gründen herausragende Bedeutung und sind Gegenstand intensiver Forschung. Die faszinierenden Struktureigenschaften besonders der polynuklearen Verbindungen sind vielfältig, und diese Komplexe können in vielen Fällen als molekulare Ausschnitte aus polymeren Strukturen sulfidischer Festkörper betrachtet werden.

In der Chemie der Lebensprozesse spielen Metallkoordinationszentren mit vollständiger oder partieller Schwefelkoordination eine wichtige Rolle. Beispiele sind Elek-

tronentransferasen wie die Redox-Metalloproteine des Eisens (z.B. Ferredoxine), Oxidoreduktasen wie die Nitrogenasen als Stickstoff-fixierende Enzyme, Hydrolasen wie die vielfältigen Zinkenzyme, nickelhaltige Hydrogenasen, blaue Kuperproteine wie Plastocyanin, Azurin und Ceruloplasmin, Heterometalloenzyme wie die Cytochrom-c-Oxidase, die für Gen-Transkriptionen relevanten Nucleinsäure-Bindungsproteine und die „metallregulierenden“ MerR-Proteine (Quecksilber-Reduktasen) sowie schließlich die große Gruppe der Metallothioneine, denen eine Speicher- und Transportfunktion für Metalle und eine entgiftende Schutzfunktion vor Schwermetallen zugeschrieben wird. Hier sind Thiolate außerordentlich gut als Modell-Liganden geeignet, um die Bindung der aktiven Metalle an die in den biologischen Systemen vorhandenen Schwefelliganden (meist die Thiolat-Funktionen von Cystein) zu simulieren. Goldthiolate haben eine wichtige und Entwicklungsfähige Anwendung als Wirkstoffe, besonders in der Arthritis-Therapie.

Eine neue interessante Entwicklungslinie deutet sich auf dem Gebiet der Nutzung flüchtiger molekularer Thiolate als Ausgangsmaterialien zur thermischen Abscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) von metallischen oder sulfidischen Oberflächenschichten an. Weiterhin ist nicht zu erkennen, daß das skizzierte theoretische und praktische Interesse an einigen wichtigen 3d-Elementen auch die Chemie besonders der polynuklearen Schwefelkomplexe aller anderen Übergangsmetalle sehr stimuliert hat. Dies hat zu einer spektakulären Entwicklung geführt, deren Abschluß noch lange nicht abzusehen ist.

Dieser Artikel konzentriert sich innerhalb des großen Gebietes der Metall-Schwefel-Komplexe auf einige Aspekte der außerordentlich wichtigen Klasse homoleptischer und heteroleptischer polynuklearer Übergangsmetallkomplexe mit Thiolato- oder gemischten Sulfidothiolato-Liganden. Er beschränkt sich auf die Chemie der wichtigen Metalle Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd und Hg. Komplexe mit 1,1-Dithiolaten, 1,2-Dithiolenen, mit anderen abiotischen Dithioligan-

[\*] Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster  
Prof. Dr. G. Henkel  
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität  
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg

den, Komplexe mit reinen Sulfido- und Polysulfido-Ligandenphären, metallorganische Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen und mit  $\pi$ -Acceptorliganden, Komplexe mit nur partieller Schwefelumgebung der Metalle sowie Komplexe mit Oxoliganden werden nicht behandelt. Hier kann auf spezielle Übersichtsartikel verwiesen werden<sup>[1–14]</sup>.

## 2. Eisenthiolate

### 2.1. Die homonuklearen Zentren der einfachen Eisen-Schwefel-Proteine

Eisen wird von allen bekannten Formen des Lebens genutzt. Zu den einfachen Biomolekülen mit Eisen-Schwefel-Zentren gehören die Rubredoxine, die Ferredoxine und die Hochpotentialeisenproteine (HIPPs)<sup>[15]</sup>. Sie werden im engeren Sinne als Eisen-Schwefel-Proteine bezeichnet. Daneben gibt es auch komplexere Metalloenzyme, die zusätzliche prosthetische Gruppen mit Nickel (z.B. einige Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen)<sup>[16]</sup>, Molybdän oder Vanadium (z.B. Nitrogenasen)<sup>[17]</sup> enthalten.

Bis etwa 1980 konnten die einkernigen Zentren der Rubredoxine, die zweikernigen Zentren der 2Fe-2S-Ferredoxine und die vierkernigen Zentren sowohl der 8Fe-8S-Ferredoxine als auch der Hochpotentialeisenproteine (Abb. 1) identifiziert und vollständig charakterisiert werden<sup>[18, 19]</sup>.

Eisen-Schwefel-Proteine enthalten verzerrte  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder, die in den mehrkernigen ferredoxinartigen Zentren über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Dieses Kondensationsprinzip führt zu kurzen Abständen zwischen den Eisenatomen und ermöglicht direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen. Die Eisenatome sind immer durch „nackte“ Sulfid-Ionen verbrückt, die terminal gebundenen Schwefelatome gehören zu Cysteinresten der Polypeptidkette.

Nach dem wichtigen spektroskopischen Nachweis der dreikernigen biologischen Eisen-Schwefel-Zentren im Jahre

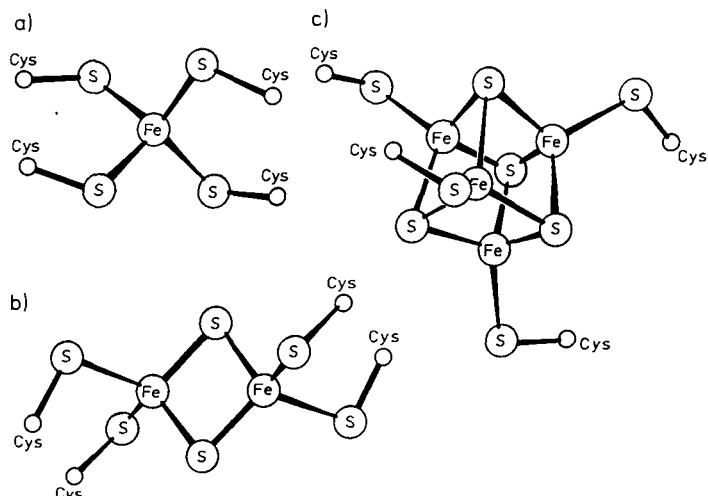


Abb. 1. Klassische Typen der Fe-S-Zentren in einfachen Eisen-Schwefel-Proteinen mit Cysteinliganden. a) 1 Fe-Zentrum der Rubredoxine. b) 2 Fe-2S-Zentrum der Chloroplasten-Ferredoxine. c) 4 Fe-4S-Zentren der bakteriellen und der HIPP-Ferredoxine.

1980 in Ferredoxinen aus *Azotobacter vinelandii* (*Av* FdI) und *Desulfovibrio gigas* (*Dg* FdII)<sup>[20–22]</sup> gelang dann scheinbar auch die direkte Bestimmung der Struktur des 3Fe-Zentrums aus *Av* FdI durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[23, 24]</sup>. Das Zentrum sollte danach aus drei  $\text{FeX}_4$ -Tetraedern bestehen, die über Ecken verknüpft sind, so daß die Eisenatome etwa 4.1 Å voneinander entfernt sind. Die Struktur im Kristall ließ sich jedoch nicht mit Resonanz-Raman-Untersuchungen an *Av* FdI im nativen Zustand und denen an anderen Proteinen mit 3Fe-Zentren in Einklang bringen<sup>[25]</sup>. Nach den Ergebnissen dieser Studie und nach EXAFS-Untersuchungen an *Dg* FdII<sup>[26]</sup> und an der Rinderherz-Aconitase<sup>[27]</sup> bilden die Eisenatome ein gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von ca. 2.7 Å.

Eine Neubestimmung der Struktur von *Av* FdI im Kristall<sup>[28–30]</sup> korrigierte die alten Ergebnisse bezüglich der Verknüpfung der  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder. Der Aufbau der



*Gerald Henkel, 1948 in Burow (Mecklenburg) geboren, studierte von 1968 bis 1973 Chemie in Kiel und promovierte 1976 bei B. Krebs an der Universität Bielefeld. Nach Lehrtätigkeiten in Bielefeld (bis 1977) und Münster habilitierte er sich 1984 mit einer Arbeit über Schwefelkomplexe elektronenreicher Übergangsmetalle. 1988 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg, wo er Leiter des Fachgebiets Anorganische Chemie/Festkörperchemie wurde. Seine Forschungsschwerpunkte liegen auf den Gebieten der Festkörper- und Strukturchemie, der präparativen Koordinationschemie (Komplexe mit Schwefel-, Selen- und Tellurliganden) und der Bioanorganischen Chemie.*



*Bernt Krebs, geboren 1938 in Gotha (Thüringen), studierte von 1958 bis 1963 Chemie in Göttingen und promovierte dort 1965 bei G. Gattow. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei W.C. Hamilton am Brookhaven National Laboratory in Upton, N.Y. (1965–66) habilitierte er sich 1969 in Göttingen (O. Glemser) mit einer Arbeit über Mo-, Tc- und Re-Oxoverbindungen. 1971 wechselte er an die Universität Kiel, und 1974 übernahm er eine C4-Professur an der neuen Universität Bielefeld. 1976 erhielt er Rufe auf Lehrstühle in Göttingen und Münster. Seit 1977 ist er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Münster. Seine Arbeitsgebiete umfassen: Präparative und Strukturchemie von anorganischen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen, von polynuklearen Übergangsmetall-Oxo- und -Schwefelverbindungen, Bioanorganische Chemie, Chemosensoren und strukturrechemische Methoden.*

3Fe-Zentren in natürlichen Proteinen entspricht einem Modell mit  $\text{Fe}_3\text{S}_7$ -Gerüst, das wir auf der Basis von Strukturmerkmalen des topologisch verwandten  $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  entwickeln konnten (Abb. 2)<sup>[31, 32]</sup>. Dreikernige Proteinzentren wie in *Av* FdI liegen nach Strukturanalysen auch in *Dg* FdII<sup>[33]</sup> sowie in der inaktiven Form der Aconitase vor<sup>[34–36]</sup>.

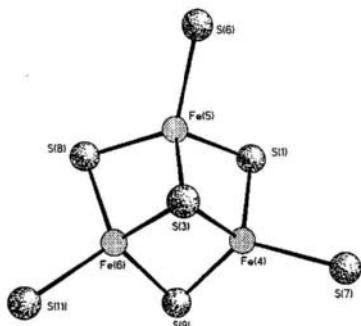


Abb. 2. Strukturmodell des 3 Fe-4 S-Zentrums von 3 Fe-Proteinen aus Modellkomplexen [31].

Trotz der Erfolge im Bereich der „klassischen“ Proteinzentren, die eng mit dem Namen von *R. H. Holm* verknüpft sind<sup>[18, 19, 37]</sup>, konnten bisher noch keine guten Modelle für die 3Fe-Zentren der Ferredoxine synthetisiert werden. Aus chemischer Sicht sind die 3Fe-Fragmente der  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ -Komplexe (siehe Abschnitt 2.2.4) in bezug auf den Oxidationszustand der Eisenatome und die chemische Definition der  $[\text{Fe}_6\text{S}_{11}]$ -Gerüste die derzeit beste Näherung<sup>[38–42, 31]</sup>.

## 2.2. Modellkomplexe

Auf dem Gebiet der homo- und heteroleptischen Eisenthiolate sind ein-, zwei- und vierkernige Verbindungen bekannt, bei denen die Koordinationszahl in aller Regel vier ist. Höhere Koordinationszahlen sind offensichtlich nur dann möglich, wenn die mittlere Oxidationsstufe von Eisen + III nicht unterschreitet und gleichzeitig sterische Einflüsse der Liganden die  $\text{FeS}_4$ -Tetraedern stark zerzerren würden. Bei den gemischten Sulfidothiolato-Komplexen liegt dagegen immer die Koordinationszahl vier vor, wobei benachbarte  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder gemeinsame Kanten haben, wenn die Zahl der Eisenatome kleiner als sechs ist. In den anderen Fällen treten ecken- und kantenverknüpfte  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder nebeneinander auf.

In bezug auf die Verknüpfung der  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder sind die zweikernigen Sulfidothiolato-Komplexe mit den zweikernigen Eisenthiolaten eng verwandt. Ihre  $\text{Fe}_2\text{S}_6$ -Gerüste sind – wie auch die Zentren der 2Fe-2S-Ferredoxine selbst – Ausschnitte aus der unendlichen  $[\text{MS}_2]_\infty$ -Kette *trans*-kantenverknüpfter Tetraeder mit  $\text{SiS}_2$ -Struktur, die ihre Vorbilder in natürlich vorkommenden Mineralen wie z.B. Erdit ( $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[43]</sup> oder in synthetisierten Festkörperverbindungen wie den Alkalithioferraten(III)<sup>[44]</sup> haben. Das Prinzip der Verknüpfung von  $\text{FeS}_4$ -Tetraedern über Ecken tritt auch bei den vierkernigen Eisenthiolaten auf, hier allerdings nicht wie bei den Sulfidothiolato-Komplexen in Kombination mit der Kantenverknüpfung.

### 2.2.1. Zweikernige Komplexe

Der formale Ersatz der Cysteinreste in 2Fe-2S-Ferredoxinen durch Alkanthiolatoliganden führt zu zweikernigen gemischten Sulfidothiolato-Komplexen. Als erste Verbindung dieser Klasse wurde  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]^{2\ominus}$  (Abb. 3 a) erhalten<sup>[45, 46]</sup>. Mit Eisen in der dreiwertigen Form war es gleichzeitig auch die erste Modellverbindung für oxidierte 2Fe-2S-Ferredoxine.

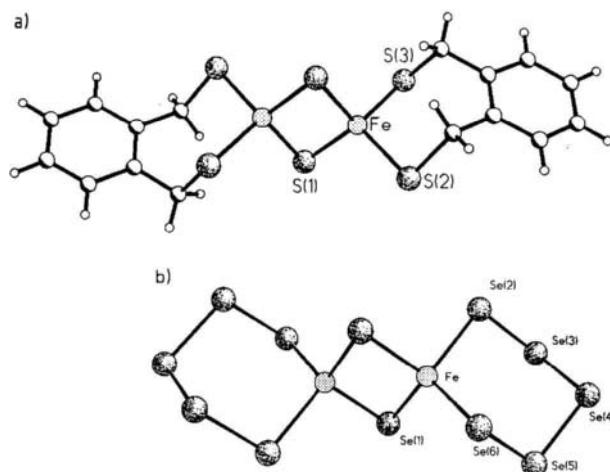


Abb. 3. Strukturvergleich der Anionen a)  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]^{2\ominus}$  [46] und b)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}_5)_2]^{2\ominus}$  [56].

In der Zwischenzeit wurden zweikernige Fe-Sulfidothiolate beschrieben, darunter auch Komplex-Ionen mit monofunktionellen Thiolatoliganden<sup>[39, 46]</sup>, analoge Verbindungen mit zentralen  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ -Zentren<sup>[47, 48]</sup> oder Derivate mit terminalen Halogenidoliganden<sup>[49–52]</sup>. Ein eleganter Weg zu zweikernigen Fe-Sulfidothiolato-Komplexen führt über die Reduktion von  $\text{S}_8$  durch Liganden des Komplex-Anions  $[\text{Fe}(\text{SR})_4]^{2\ominus}$ , die im Verlauf der Reaktion durch die gebildeten Sulfid-Ionen ersetzt werden<sup>[53]</sup>. Präparative und spektroskopische Einzelheiten sind Übersichtsartikeln und der dort zitierten Literatur zu entnehmen<sup>[18, 19, 37, 54]</sup>.

Von den zweikernigen Sulfidothiolato-Komplexen können auch rein anorganische Derivate mit vollständiger Chalcogen-Ligandensphäre hergestellt werden, nämlich  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_5)_2]^{2\ominus}$ <sup>[51, 55]</sup> sowie dessen Selen-Analogen  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}_5)_2]^{2\ominus}$ <sup>[56]</sup> (Abb. 3 b).

Eine andere Gruppe zweikerniger Komplexe mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre wird von homo- und heteroleptischen Eisenthiolaten gebildet. Mit Ausnahme der 1,2-Dithiolatokomplexe handelt es sich auch hier um Verbindungen mit ditetraedrischen  $\text{Fe}_2\text{S}_6$ -Gerüsten. Im Unterschied zu den Sulfidothiolaten treten hier Thiolatobrückchen auf, die nur halb so viele negative Ladungen in den Komplex einführen wie entsprechende Sulfid-Ionen und damit prinzipiell niedrigere Oxidationszustände der Eisenatome begünstigen. Tatsächlich ist das Eisen in diesen Komplexen bevorzugt zweiwertig, und es ist bisher noch nicht gelungen, oxidierte Verbindungen mit tetraedrischer Metallkoordination zu isolieren.

Zweikernige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Thiolate können sich prinzipiell durch Bindung eines zusätzlichen Thiolats unter Erhöhung der Koordinationszahl stabilisieren. Bekannte Beispiele beschrän-

ken sich allerdings auf Komplexe mit difunktionellen 1,2-Dithiolatliganden wie z.B.  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{MeS})_4]^{2\ominus}$  (Abb. 4). Die für Eisenthiolate ungewöhnliche quadratisch-pyramidal Koordination wird durch die kurzen S ··· S-Abstände der Liganden erzwungen, wodurch eine hinreichend unverzerrte tetraedrische Schwerelkoordination nicht mehr möglich ist<sup>[38–61]</sup>.

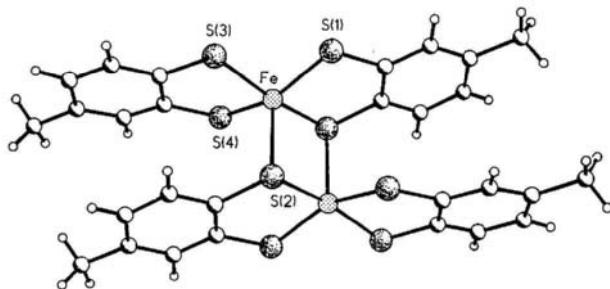


Abb. 4. Struktur von  $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{MeS})_4]^{2\ominus}$  [57].

$[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  wurde als erster zweikerniger Thiolatokomplex mit tetraedrischen  $\text{FeS}_4$ -Zentren als unerwartetes Produkt bei Syntheseversuchen einkerniger Verbindungen erhalten<sup>[62, 63]</sup>. Wegen der difunktionellen Liganden sind hier prinzipiell drei isomere Formen möglich (**IIa–c**, Abb. 5). Neben den Gerüsten mit tetraedrischer Stereoche-

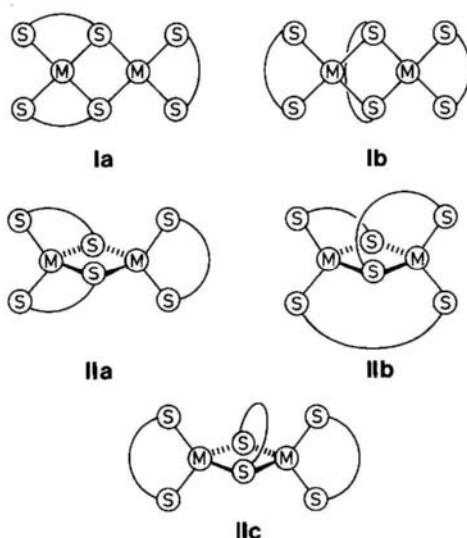


Abb. 5. Mögliche Strukturisomere dinukleärer vierfach koordinierter Metall(II)-dithiolate  $[\text{M}_2(\text{SR})_3]^{2\ominus}$ . **Ia, b:** quadratisch-planare, **IIa–c:** tetraedrische Metallkoordination [107].

mie enthält Abbildung 5 auch die entsprechenden Gerüste für die quadratisch-planare Metallkoordination (**Ia**, **Ib**). In  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3] \cdot 2\text{MeCN}$  liegt das Isomer **IIa** mit *anti*-konfigurierten Alkylresten und einem Fe-Fe-Abstand von 3.034 Å vor<sup>[64, 65]</sup>. Ähnlich konfiguriert ist auch das zentrosymmetrische Anion  $[\text{Fe}_2(\text{SEt})_6]^{2\ominus}$  als Tetraethylammoniumsalz<sup>[65]</sup>. Mit anderen Gegenionen gelang auch die Synthese von Isomer **IIb** des Komplex-Anions  $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (Abb. 6 oben)<sup>[66]</sup>. Bemerkenswert ist hier die Koordination eines der drei Liganden, der nicht wie sonst üblich chelatisiert, sondern zwei terminale Positionen im Komplex besetzt. Da der S-S-Abstand in die-

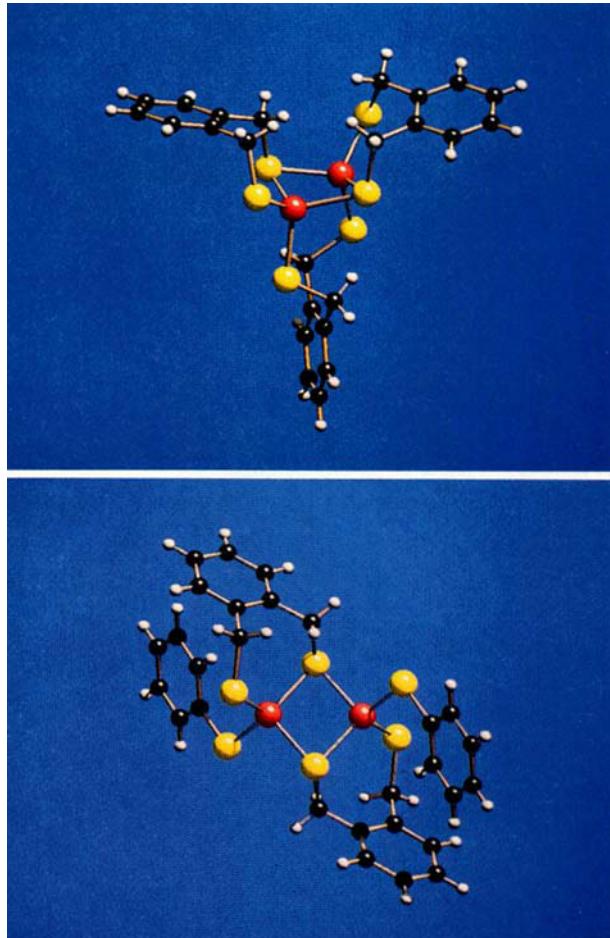


Abb. 6. Strukturen der homologen Anionen  $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (oben) [66] und  $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2(\text{SPh})_2]^{2\ominus}$  (unten) [66].

sem Liganden nur 4.25 Å beträgt, kommt es zur Faltung des Komplexes und zur Verkürzung des Fe-Fe-Abstandes auf 2.88 Å. Die unkonventionelle Koordination des Liganden führt auch zur ungewöhnlichen *syn-exo*-Anordnung der Alkylreste. Analog gebaute Komplexe werden auch von Cadmium<sup>[67]</sup>, Cobalt<sup>[68]</sup> und Mangan<sup>[69]</sup> gebildet.

$[\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2(\text{SPh})_2]^{2\ominus}$  (Abb. 6 unten) ist ein heteroleptisches Eisenthiolat mit zentrosymmetrischem Bau und endständigen Thiophenolato-Liganden<sup>[66]</sup>. In der *anti*-konfigurierten ebenen  $\text{Fe}_2(\text{SR})_2$ -Einheit beträgt der Fe-Fe-Abstand 2.98 Å. Es ist eng mit einem Derivat verwandt, bei dem die Thiophenolatoliganden durch Dithiocarbamatgruppen ersetzt sind<sup>[57]</sup>. Die Einführung der difunktionellen Dithioliganden führt zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Eisen und einer Verlängerung des Fe-Fe-Abstandes auf 3.16 Å. Heteroleptische Komplexe dieser Art werden auch von Mangan gebildet<sup>[69]</sup>.

Das magnetische Verhalten der zweikernigen Eisenthiolate wird von antiparallelen Spinkopplungen geprägt; diese beruhen auf Superaustauschmechanismen unter Beteiligung von Orbitalen verbrückender Schwefelatome oder auf direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen.

## 2.2.2. Dreikernige Komplexe

Dreikernige Thiolatokomplexe sind bisher noch unbekannt. Es existieren nur gemischte Eisen-Sulfidothiolato-

Komplexe, und zwar Komplexe mit dreiwertigem Eisen und linearen  $\text{Fe}_3\text{S}_8$ -Gerüsten als Ausschnitte der Tetraederketten der  $\text{SiS}_2$ -Struktur sowie mit zweiwertigem Eisen und  $\text{Fe}_3\text{S}_7$ -Gerüsten in der Defektcubanstruktur.

Als erstes dreikerniges Fe-Sulfidothiolat wurde  $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (Abb. 7 oben) zunächst als unerwartetes Produkt bei der Umsetzung von 4,5-Dimethyl-1,2-bis(methylthio)benzol,  $\text{FeCl}_3$ , *p*-Thiokresol und  $\text{NaOMe}$  in  $\text{MeOH}$  gebildet<sup>[32]</sup>. Besser und mit höheren Ausbeuten ver-

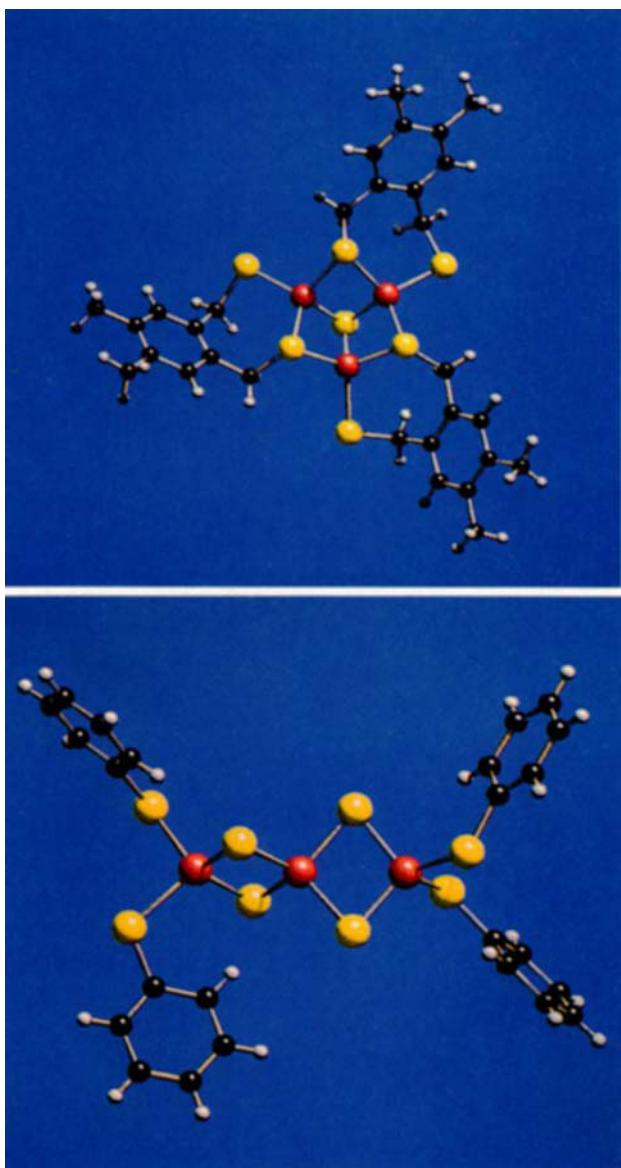


Abb. 7. Die Strukturen des cyclischen trinuclearen  $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (oben)<sup>[32]</sup> und des linearen trinuclearen  $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{3\ominus}$  (unten)<sup>[64]</sup>.

läuft die Synthese, wenn die beteiligten Komponenten in stöchiometrischen Mengen umgesetzt werden. Bei Verwendung von  $\text{NaHS}$  als Sulfid- und  $(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2\text{CH}_2\text{S})^{2\ominus}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  oder  $\text{H}$ ) als Thiolatkomponente bilden sich Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_3\text{S}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$ , die als Eisen-<sup>[66]</sup>, Cobalt-<sup>[70]</sup> und Nickelkomplexe<sup>[71]</sup> stabil sind. Ähnliche Reaktionsgemische wurden auch mit  $\text{Li}_2\text{S}$  als Sulfidkomponente untersucht und analoge Komplexe mit  $\text{M} = \text{Fe}$  und  $\text{Co}$  isoliert<sup>[41]</sup>.

Wenn anstelle von  $\text{NaHS}$  die entsprechende Selenverbindung eingesetzt wird, entsteht der gemischte Selenidothiolato-Komplex  $[\text{Fe}_3\text{Se}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$ <sup>[66]</sup>.

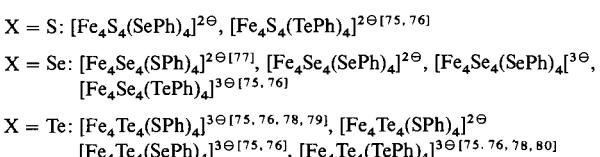
Das oben beschriebene  $\text{Fe}_3\text{S}_7$ -Gerüst von  $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (siehe Abb. 2) ist nach Ergebnissen neuerer Strukturanalysen an Proteinen topologisch eng mit den 3Fe-4S-Zentren der Ferredoxine und der Aconitase verwandt<sup>[28–30, 33–36]</sup>. Neben der Sulfidobrücke hat der Komplex drei Thiolatbrücken, die vermutlich den ungewöhnlich niedrigen Oxidationszustand ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) stabilisieren, der in keinem anderen Sulfidothiolato-Komplex sonst vorkommt. Der Thiolatcharakter der  $\mu\text{-S}$ -Atome ist neben der niedrigen Oxidationsstufe des Eisens auch der Grund für die geringe chemische Ähnlichkeit mit den 3Fe-4S-Proteinzentren. In den entsprechenden Proteinen treten nur Sulfidobücken auf, die einen gemischtvalenten Metallzustand mit einer mittleren Oxidationsstufe von + 2.67 stabilisieren<sup>[22]</sup>.

Die Suche nach Modellkomplexen für die biologischen 3Fe-Zentren führte auch zur Synthese des dreikernigen  $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{3\ominus}$ . Das Komplex-Anion entsteht bei der Reaktion von  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{SEt})_4]$  mit  $\text{S}_8$ ; bei weiterer Umsetzung mit Thiophenol bildet sich der analoge Thiophenolatokomplex (Abb. 7 unten)<sup>[39, 64]</sup>. Das  $\text{Fe}_3\text{S}_8$ -Gerüst ist ein dreikerneriger Ausschnitt aus der  $\text{SiS}_2$ -Struktur und damit eine Erweiterung der entsprechenden Gerüste zweikerniger Verbindungen mit kantenverknüpften  $\text{FeS}_4$ -Tetraedern. Das magnetische Verhalten folgt einem Curie-Weiß-Gesetz bei anti-ferromagnetisch gekoppelten Spins der Eisenatome. Der Grundzustand von  $S = 5/2$  ist mit High-spin-konfigurierten  $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen zu vereinbaren<sup>[72]</sup>.

### 2.2.3. Vierkernige Komplexe

Die Synthese der ersten vierkernigen Sulfidothiolato-Komplexe des Eisens hat den Weg zu elektronischen, chemischen und strukturellen Modellen der 4Fe-4S-Proteine gewiesen. Die Herstellung von  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2\ominus}$  aus  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOMe}$ ,  $\text{NaSH}$  und  $\text{PhCH}_2\text{SH}$  in Methanol gelang bereits 1972<sup>[73, 74]</sup>. Danach sind viele Derivate der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{z\ominus}$  mit  $z = 1–3$  synthetisiert und untersucht worden. Die umfangreiche Literatur ist in Übersichtsartikeln zusammengefaßt<sup>[18, 19, 37, 54]</sup>.

Ein besonders wichtiges Merkmal dieser hochkondensierten Verbindungen ist der mögliche Ersatz von Schwefel durch seine Homologen Selen und Tellur unter Beibehalten der Koordinationsprinzipien. Zu den strukturell charakterisierten Derivaten aus der Reihe der gemischten Chalcogenidochalcogenolato-Komplexe  $[\text{Fe}_4\text{X}_4(\text{YR})_4]^{z\ominus}$  gehören folgende Anionen:



Verbindungen mit cubanartigen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Gerüsten sind in der Chemie sulfidischer Festkörper unbekannt. Direkte Beziehungen zwischen den Strukturmerkmalen der vierkernigen Chalcogenidochalcogenolato-Komplexe und kristalli-

nen nichtmolekularen Festkörpern bestehen erst im System Eisen-Tellur; hier ist mit  $\text{Cs}_2\text{Fe}_4\text{Te}_8$  eine Phase bekannt, die aus definierten  $[\text{Fe}_4\text{Te}_8]^{7\ominus}$ -Baugruppen und  $\text{Cs}^\oplus$ -Ionen besteht<sup>[81]</sup>; diese Einheiten sind in ihren strukturellen Merkmalen eng mit den  $\text{Fe}_4\text{Te}_8$ -Gerüsten der  $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4]^{3\ominus}$ -Komplexe (Abb. 8) verwandt.

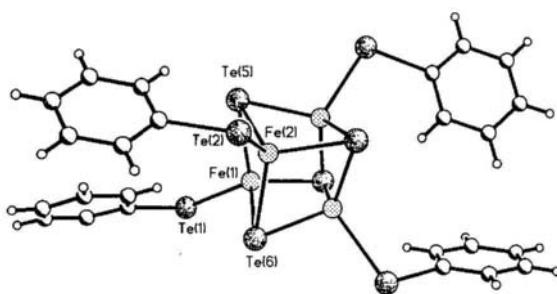


Abb. 8. Das Anion  $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4]^{3\ominus}$  in kristallinem  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4] \cdot 2 \text{MeCN}$  [80].

Das zentrale Eisen-Schwefel-Gerüst der vierkernigen Sulfidothiolato-Komplexe besteht aus einem  $\text{Fe}_4$ - und einem  $\text{S}_4$ -Tetraeder, die sich gegenseitig durchdringen. Im Methan-thiolato-Komplex-Anion<sup>[82]</sup> sind die Tetraederkantenlängen typisch für diese cubanartigen Gerüste; die Fe-Fe-Abstände sind 2.7–2.8, die S-S-Abstände 3.7–3.8 Å lang (Abb. 9). Für das Redoxsystem  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2\ominus}/[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{3\ominus}$  wurden die Volumina der einzelnen Tetraeder zu 2.41 bzw. 2.40 Å<sup>3</sup> (Fe) und zu 5.54 bzw. 5.75 Å<sup>3</sup> (S) berechnet<sup>[83, 84]</sup>. Die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons bewirkt also eine signifikante Vergrößerung des  $\text{S}_4$ -Tetraeders, während sich das Volumen des  $\text{Fe}_4$ -Tetraeders fast nicht verändert. Durch die kurzen Fe···Fe-Abstände resultieren auch hier, wie bei den zwei- und dreikernigen Verbindungen, antiparallele Spin-kopplungen.

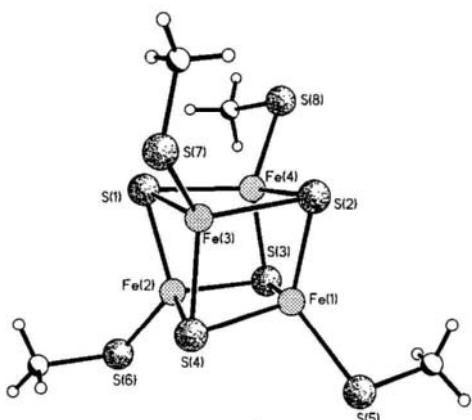


Abb. 9. Aus Neutronenbeugungsdaten ermittelte Struktur von  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SMe})_4]^{2\ominus}$  [82].

$\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cubangerüste in kristallinen Komplexen weichen von der idealen  $T_d$ -Symmetrie mehr oder weniger stark ab. Diese Verzerrungen und ihre möglichen Ursachen sind in der Literatur bereits mehrfach diskutiert worden<sup>[85]</sup>. Danach scheint der elektronische Grundzustand ( $S = 0$ ) der dianionischen Verbindungen  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2\ominus}$  die tetragonale Stauchung der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cubaneinheit zu begünstigen. Bei

den stärker reduzierten trianionischen Verbindungen  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3\ominus}$  zeichnet sich kein einheitliches Verzerrungs-prinzip ab<sup>[84–86]</sup>.

Zu einer weiteren Gruppe vierkerniger Komplexe mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre gehören die homoleptischen Thiolate  $[\text{Fe}_4(\text{SET})_{10}]^{2\ominus}$ <sup>[65]</sup> und  $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2\ominus}$  (Abb. 10)<sup>[87, 88]</sup>, in denen (wie bei den zweikernigen Komple-

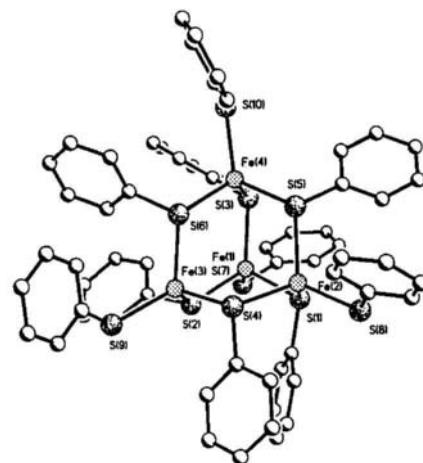


Abb. 10. Struktur des adamantanartigen Sulfidothiolat-Anions  $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2\ominus}$  [88].

xen)  $\text{Fe}^{\text{II}}$  tetraedrisch koordiniert vorliegt. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten Komplexen sind die  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder hier nur über Ecken verknüpft. Das Metall-Schwefel-Gerüst kann als Ausschnitt aus der Zinkblendestruktur oder als adamantanartiger  $\text{Fe}_4\text{S}_6$ -Käfig mit vier terminal gebundenen Thiolatschwefelatomen betrachtet werden.

#### 2.2.4. Komplexe mit mehr als vier Eisenatomen

Auf der Suche nach geeigneten Modellen für die Eisen-Schwefel-Zentren der 3Fe-4S-Proteine sowie für die gemischten Eisen-Molybdän-Schwefel-Zentren der Nitrogenasen wurden große Anstrengungen unternommen, um geeignete Systeme herzustellen. Neben der Synthese und Charakterisierung dreikerniger Sulfidothiolato-Komplexe (siehe Abschnitt 2.2.2) war ein weiteres wichtiges Ergebnis für die bioanorganischen Fragestellungen die Synthese sechs-kerniger sulfidreicher Thiolate, die wesentlich zum Verständnis der Problematik der 3Fe-4S-Zentren sowie des Nitrogenaseproblems beigetragen haben. Der präparative Zugang zu  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{Ph})_2]^{4\ominus}$  (Abb. 11) gelingt durch Reaktion von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{NaSCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2$  in Methanol<sup>[31, 42, 89]</sup>. Das  $\text{Fe}_6\text{S}_{11}$ -Gerüst der Verbindung besteht aus

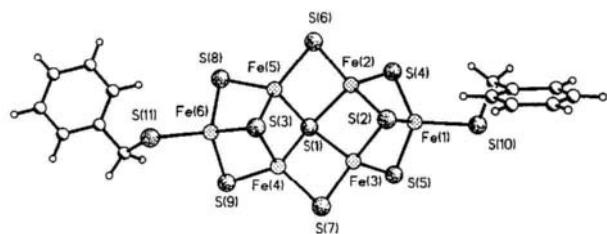


Abb. 11. Struktur des Anions  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{Ph})_2]^{4\ominus}$  in kristallinem  $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{Ph})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [42].

sechs  $\text{FeS}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Kanten und Ecken so miteinander verknüpft sind, daß alle Eisenatome in einer Ebene liegen. Die unterschiedlichen Fe-S-Abstände und die Mößbauer-Spektren deuten an, daß die vier Eisenatome im Zentrum des Komplex-Anions die Oxidationsstufe + 2.5 haben, während die beiden terminalen Eisenzentren dreiwertig sind<sup>[31]</sup>.

Die Schwefelatome befinden sich in vier unterschiedlichen Koordinationszuständen: neben einer symmetrischen  $\mu_4$ -, zwei symmetrischen  $\mu_3$ - und sechs  $\mu_2$ -Schwefelbrücken werden auch zwei terminale Thiolat-S-Atome koordiniert.

Vergleichbar aufgebaute Komplexe mit Ethanthiolato- und 1,1-Dimethylethanthiolatoliganden wurden auf anderem Wege synthetisiert<sup>[38, 39, 90]</sup>. Eine interessante vierzehnkernige Variante liegt in Kristallen von  $[\text{Et}_4\text{N}]_6[\{\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2\}_2\text{Na}_2]$ <sup>[31]</sup> vor (Abb. 12). Sie besteht aus zwei sechskernigen Einheiten, die über Natrium-Ionen verknüpft sind. In den Untereinheiten können die Sulfid-Ionen gegen Selenid-Ionen ausgetauscht werden. Auf diesem Wege gelangt man zum gemischten sechskernigen Selenidothiolato-Komplex  $[\text{Fe}_6\text{Se}_9(\text{SMe})_2]^{4-}$ , der ebenfalls charakterisiert werden konnte<sup>[40, 91]</sup>.

Im Metall-Schwefel-Gerüst des heteronuklearen Komplex-Anions  $[\{\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2\}_2\text{Na}_2]^{6-}$  sind zwei wichtige Fragmente in Abbildung 12 hervorgehoben: das  $\text{Fe}_4\text{S}_9$ -Gerüst

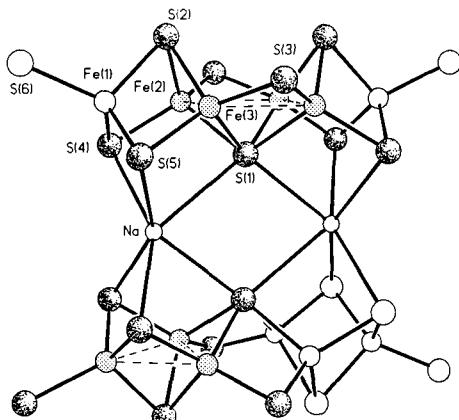


Abb.12.  $[(\text{Fe}_6\text{S}_{11})_2\text{Na}_2]$ -Gerüst der  $[\{\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2\}_2\text{Na}_2]^{6-}$ -Struktureinheit in kristallinem  $[\text{Et}_4\text{N}]_6[\{\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SMe})_2\}_2\text{Na}_2]$ . Im oberen Teil der Abbildung ist ein  $[\text{Fe}_4\text{S}_9]$ -Ausschnitt als Teil des Modells für den M-Fe-S-Cluster der Nitrogenase ( $M = \text{Mo}, \text{V}$ ), im unteren Teil ein  $[\text{Fe}_3\text{S}_7]$ -Ausschnitt als Modell für die 3 Fe-4 S-Zentren der 3 Fe-Proteine gekennzeichnet[31].

mit der zentralen quadratischen  $\text{Fe}_4$ -Einheit des in der Abbildung oben gezeigten Molekülteils und das  $\text{Fe}_3\text{S}_7$ -Gerüst der dreikernigen Untereinheiten im linken unteren Teil. In der  $\text{Fe}_4\text{S}_9$ -Einheit sind benachbarte  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder nicht nur über gemeinsame Kanten, sondern auch über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Dieses interessante, in der Chemie der Eisen-Sulfidothiolate neue Kondensationsprinzip führt zu quadratischen Pyramiden, deren Grundflächen von Eisen- und deren Spitzen von Schwefelatomen besetzt sind. Im geschlossenen Grundkörper, der dem  $[\text{Fe}_6\text{S}_9]$ -Fragment zugrunde liegt, bilden sechs Basisflächen dieser ( $\mu_4$ -S- $\text{Fe}_4$ )-Pyramiden einen Würfel aus Eisenatomen. In diesem Modell ist jedes der acht Eisenatome von drei Sulfidoliganden umgeben und endständig so an eine Thiolatgruppe gebunden, daß eine tetraedrische  $\text{FeS}_4$ -Koordination entsteht.

Auf der Basis dieser Überlegungen wurde von uns ein neuer Strukturvorschlag für die Fe-M-S-Zentren der Molybdän- ( $M = \text{Mo}$ ) und Vanadium-abhängigen ( $M = \text{V}$ ) Nitrogenasen sowie für die aus ihnen isolierbaren Mo-Fe- und V-Fe-Cofaktoren entwickelt<sup>[31, 42]</sup>. Ein vergleichbarer Vorschlag stützt sich auf Strukturprinzipien einer Cobaltverbindung<sup>[37, 92]</sup>. Das Strukturmodell (Abb. 13) enthält einen zentralen Würfel, der von sieben Eisenatomen und einem Heterometall ( $\text{Mo}$  oder  $\text{V}$ ) gebildet wird. Der Metallkäfig ist von einem Oktaeder aus Schwefelatomen umgeben, die in  $\mu_4$ -Brückenfunktionen über den Zentren der Würfelflächen

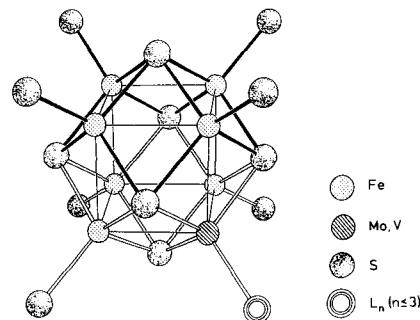


Abb.13.  $[\text{Fe}_n\text{MS}_{13}\text{L}_n]$ -Gerüst des  $[\text{Fe}_n\text{MS}_6(\text{SR})_7\text{L}_n]^{2-}$ -Clusters ( $M = \text{Mo}, \text{V}$ ,  $n \leq 3$ ), der als Modell für das M-Fe-S-Zentrum der Nitrogenase vorgeschlagen wird. Die durch stark gezeichnete Bindungen verbundenen Atome entsprechen der  $[\text{Fe}_4\text{S}_9]$ -Einheit in  $[(\text{Fe}_6\text{S}_{11})_2\text{Na}_2]^{6-}$  (vgl. Abb. 12)[31].

angeordnet sind. Als terminale Liganden kommen für die Eisenatome im Enzym Thiolatreste aus Cysteingruppen in Frage, während das Molybdänatom bis zu drei exogene Liganden binden kann und damit die notwendige Flexibilität zur Koordination des zu reduzierenden  $\text{N}_2$ -Moleküls und seiner Aktivierungsprodukte besitzt.

Die  $\text{Fe}_3\text{S}_7$ -Einheiten der sechskernigen Komplexe (Abb. 12) haben eine Defektcubanstruktur wie die dreikernigen Sulfidothiolato-Komplexe von zweiwertigem Eisen. Sie sind chemisch eng mit den Zentren der 3Fe-4S-Proteine verwandt, da alle vier  $\mu$ -S-Atome dieser Einheit einfache Sulfid-Ionen sind und die Eisenatome eine mittlere Oxidationsstufe von + 2.67 aufweisen. Es ist bisher nicht gelungen, die Kondensation dieser Einheiten zu sechskernigen Komplexen zu verhindern.

Eine interessante Erweiterung der Kondensation dieser Einheiten wurde kürzlich im  $[\text{nPr}_4\text{N}]_6\text{Na}_4[\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}] \cdot 14\text{MeCN}$  gefunden<sup>[93, 94]</sup>, das ausschließlich verbrückende Sulfidoliganden koordiniert. In dem bemerkenswerten toroidalen Anion der Verbindung sind zwei  $\text{Fe}_6\text{S}_{11}$ -Einheiten, die im Aufbau den Metall-Schwefel-Gerüsten der sechskernigen Sulfidothiolato-Komplexe gleichen, durch Kondensation mit zwei dreigliedrigen Ketten aus kantenverknüpften  $\text{FeS}_4$ -Tetraedern cyclisch verbunden.

### 3. Cobaltthiolate

Die Koordinationschemie von Cobalt mit Liganden vom Typ mono- und difunktioneller Thiolate wird auch in Gegenwart von Sulfiden wie beim Eisen von der Tendenz zur Bildung tetraedrischer  $\text{MS}_4$ -Einheiten geprägt. Im Gegensatz zu Eisen hat Cobalt jedoch in seinen Thiolato- und Sulfidothiolato-Komplexen keine höheren Oxidationsstufen als

+ ii. Dies verhindert wahrscheinlich die Bildung vierkerniger Sulfidothiolato-Komplexe des Cobalts mit cubanartigen  $M_4S_4$ -Gerüsten, obwohl diese beim Eisen besonders stabil sind.

Der erste Cobaltkomplex mit gemischter Sulfidothiolato-Ligandensphäre wurde 1982 durch Umsetzung von  $CoCl_2$  mit  $Li_2S$  und  $LiSPh$  in methanolischer Lösung in Gegenwart von  $LiOMe$  im Überschuss erhalten<sup>[92, 95]</sup>. Die Cobaltatome besetzen im achtkernigen  $[Co_8S_6(SPh)_8]^{4\ominus}$  (Abb. 14) die Ecken eines Würfels mit Kantenlängen zwischen 2.63 und 2.68 Å, über dessen Flächenmitten sechs S-Atome in Form eines Oktaeders angeordnet sind. Ein zweiter, viel größerer

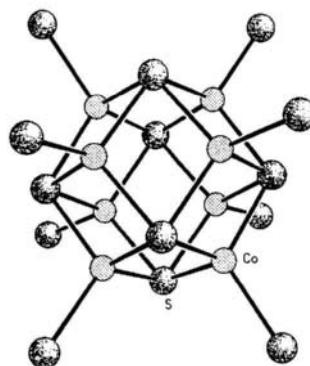


Abb. 14. Struktur des Sulfidothiolat-Anions  $[Co_8S_6(SPh)_8]^{4\ominus}$ . Die Phenylgruppen sind weggelassen[92].

Würfel, dessen Flächen näherungsweise parallel zu den Flächen des eingeschlossenen Co-Würfels sind, wird von den acht S-Atomen der Thiophenolatliganden gebildet. Der Komplex kann auch zu dem gemischvalenten Anion  $[Co_8S_6(SPh)_8]^{5\ominus}$  reduziert werden, wobei die Größe des zentralen  $Co_8S_6$ -Käfigs etwas zunimmt<sup>[92]</sup>.

In der Reihe der dreikernigen Anionen  $[M_3S(SR)_6]^{2\ominus}$  mit zweiwertigen Metallatomen konnte die Cobaltverbindung  $[Co_3S(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  hergestellt werden<sup>[41, 70]</sup>. Der verbrückende Sulfido-Ligand lässt sich hier nicht nur durch Selenido-, sondern auch durch Telluridoliganden ersetzen, wenn bei der Synthese anstelle von  $NaHS$  die homologen Hydrogenchalcogenide verwendet werden. Auf diese Weise sind die neuartigen Komplex-Anionen  $[Co_3Se(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  und  $[Co_3Te(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  (Abb. 15) als erste gemischte Selenidothiolato- bzw. Telluri-

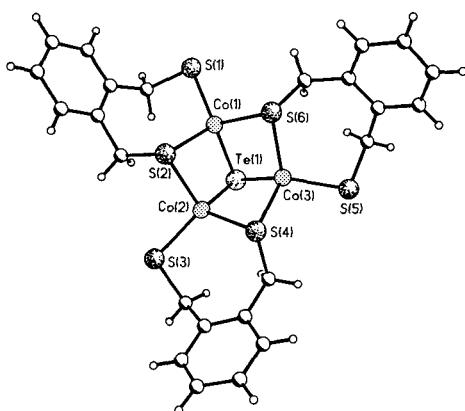


Abb. 15. Struktur des Telluridothiolat-Anions  $[Co_3Te(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$ [96].

dothiolato-Komplexe von  $Co^{II}$  zugänglich<sup>[96]</sup>. Darüber hinaus können die difunktionellen Thiolatoliganden durch entsprechende Selenolate ersetzt werden. Aus der Reihe der gemischten Cobalt-Chalcogenidosenolato-Komplexe sind mit  $[Co_3S(SeCH_2C_6H_4CH_2Se)_3]^{2\ominus}$  und  $[Co_3Se(SeCH_2C_6H_4CH_2Se)_3]^{2\ominus}$  bereits zwei Verbindungen bekannt<sup>[96]</sup>.

Neben diesen Sulfidothiolato-Komplexen des Cobalts und ihren Se- und Te-substituierten Derivaten konnten mit  $[Co_4(SPh)_{10}]^{2\ominus}$ <sup>[88, 97, 98]</sup>, *syn*- und *anti*- $[Co_2(SEt)_6]^{2\ominus}$ <sup>[65]</sup> sowie *syn-exo*- $[Co_2(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  (Isomer IIb, vgl. Abb. 5)<sup>[68]</sup> auch einige mehrkernige homoleptische Thiolatokomplexe synthetisiert werden; sie entsprechen mit Ausnahme von *syn*- $[Co_2(SEt)_6]^{2\ominus}$  den analogen Eisenverbindungen. Die allgemeinen präparativen und strukturellen Aspekte der Eisenthiolate lassen sich im Prinzip auch auf die Co-Reaktionssysteme übertragen.

#### 4. Nickelthiolate

Das Interesse an Nickelkomplexen mit Thiolatoliganden ist seit der Entdeckung von Nickel-Schwefel-Wechselwirkungen in Hydrogenasen aus *Methanobacterium thermoautotrophicum*<sup>[99]</sup> und aus *Desulfovibrio gigas*<sup>[100]</sup> sowie in der CO-Dehydrogenase aus *Clostridium thermoaceticum*<sup>[101]</sup> außerordentlich groß.

Nickelkomplexe mit Liganden vom Typ gesättigter Thiolate und gemischte Nickel-Sulfidothiolato-Komplexe enthalten in der Regel zweiwertige Metallzentren. Im Gegensatz zum Eisen und Cobalt bildet das d<sup>8</sup>-konfigurierte zweiwertige Nickel in diesen Verbindungen quadratisch-planare  $MS_4$ -Einheiten, die in protischen und aprotischen Lösungsmitteln eine ausgesprochen starke Tendenz zur Kondensation unter Bildung gemeinsamer Kanten besitzen<sup>[102]</sup>. Dabei entstehen heterocyclische  $Ni_2S_2$ -Ringe, die in aller Regel nicht vollständig eben, sondern entlang der S···S-Diagonalen gefaltet sind. Die Ni-S-Gerüste der offenkettigen mehrkernigen Nickelthiolate mit  $\mu$ -S-Brücken können nun prinzipiell

- Ausschnitte des eindimensional-unendlichen zickzackförmigen  $[NiS_2]_\infty$ -Bandes (all-*trans*-Kondensation der  $NiS_4$ -Einheiten, Abb. 16 a) oder
- Ausschnitte cyclischer Systeme (Abb. 16 b) wie der sechs-kernigen  $[NiS_2]_6$ -Einheit (all-*cis*-Kondensation der  $NiS_4$ -Einheiten) oder
- Ausschnitte aus einer Mischform beider Kondensationsarten sein.

Tatsächlich sind Beispiele für alle drei Möglichkeiten bekannt. Mit Ausnahme von  $[Ni_2(SEt)_6]^{2\ominus}$  und  $[Ni_3-$

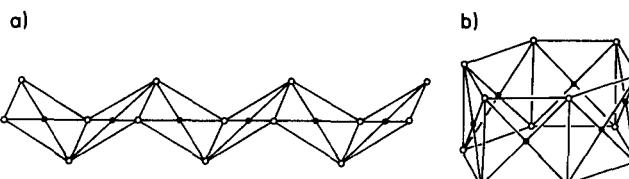


Abb. 16. Stereochemische Möglichkeiten der Anordnung quadratisch-planarer  $NiS_4$ -Einheiten: a) gefaltete eindimensionale Kette, *trans*-Kondensation, b) cyclische Anordnung, *cis*-Kondensation[107].

$(SEt)_8^{2\ominus}$ <sup>[103]</sup> werden alle anderen offenkettigen Nickelthiolate durch difunktionelle Thiolatoliganden stabilisiert.

In Abbildung 17 sind die Strukturtypen der bekannten Metall(II)thiolate der Koordinationszahl vier mit difunktionellen Liganden schematisch aufgeführt. Dabei sind einige tetraedrisch koordinierte Verbindungen (Strukturtypen a, b und d) bereits vom Eisen und Cobalt bekannt (siehe Abschnitte 2 und 3), während sich die Gruppe mit quadratisch-planarer Koordination (Strukturtypen c, e, f und i) auf die Nickelkomplexe beschränkt (die Strukturtypen g und h mit tetraedrischer Schwefelkoordination treten nur beim Quecksilber auf).

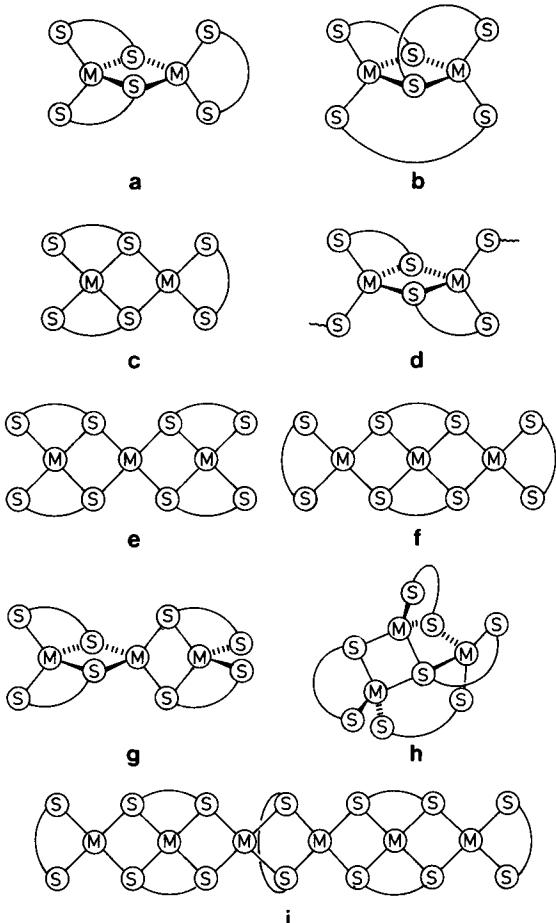


Abb. 17. Experimentell ermittelte Strukturen tetrakoordinierter polynukleärer Metall(II)-dithiolate. a) Fe, Zn; b) Mn, Fe, Co, Cd; c) Ni; d) Hg; e) Ni; f) Ni; g) Hg; h) Hg; i) Ni (vgl. auch [107]).

$[Ni_2(SCH_2CH_2S)_3]^{2\ominus}$  gehört zum Strukturtyp c<sup>[104, 105]</sup>, wie auch das Anion  $[Ni_2(SEt)_6]^{2\ominus}$ <sup>[103]</sup> mit monofunktionellen Liganden. In  $[Ni_2(SEt)_6]^{2\ominus}$  ist die zentrale  $Ni_2S_2$ -Einheit im Gegensatz zu allen anderen mehrkernigen Komplexen eben.

Die Erweiterung der Metall-Schwefel-Gerüste auf drei Koordinationszentren führt entweder zu Strukturen des Typs e oder f, die in  $[Ni_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2\ominus}$ <sup>[106, 107]</sup> (Typ e, Abb. 18 oben) und  $[Ni_3(SCH_2C_6H_4CH_2S)_4]^{2\ominus}$ <sup>[106, 107]</sup> (Typ f, Abb. 18 unten) verwirklicht sind. Die dreikernigen Komplexe unterscheiden sich in der Anordnung der Liganden und im Kondensationstyp (vgl. Abb. 16): dem *trans*-Verknüpfungsprinzip im Ethandithiolatokomplex (Abb. 18 oben) steht im *o*-Xylo- $\alpha, \alpha'$ -dithiolatokomplex (Abb. 18 un-

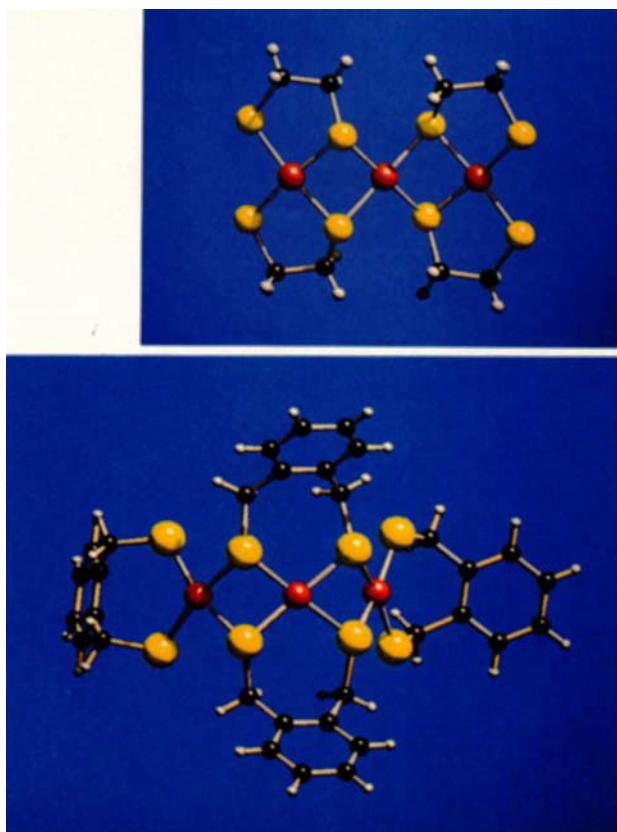


Abb. 18. Oben: Struktur von  $[Ni_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2\ominus}$  in kristallinem  $[Ph_4P]_2[Ni_3(SCH_2CH_2S)_4]$  (*trans*-Konfiguration). Unten: Struktur von  $[Ni_3(SCH_2C_6H_4CH_2S)_4]^{2\ominus}$  in kristallinem  $[Et_4N]_2[Ni_3(SCH_2C_6H_4CH_2S)_4] \cdot 2 MeOH$  (*cis*-Konfiguration)[107].

ten) ein Beispiel der *cis*-Verknüpfung gegenüber. Beide Verknüpfungsarten treten im sechskernigen Komplex-Anion  $[Ni_6(SCH_2CH_2CH_2S)_7]^{2\ominus}$ <sup>[107]</sup> auf, dessen ungewöhnliche Struktur Abbildung 19 zeigt (allgemeiner Strukturtyp i). Die Verbindung enthält zwei dreikernige Untereinheiten mit *cis*-Konfiguration, die über einen *trans*-Kondensationsschritt verknüpft sind.

Es ist klar, daß sechskernige Nickelthiolate mit all-*cis*-kondensierten  $NiS_4$ -Einheiten keine offenkettigen Systeme mehr bilden können, weil sich die Kettenenden zu nahe kommen. Als Konsequenz läuft ein zusätzlicher Kondensationsschritt zwischen den Kettenenden ab, der zur Bildung cyclischer Komplexe mit prismatischen Nickel-Schwefel-Gerüsten führt. Diese Komplexe sind in der Regel elek-

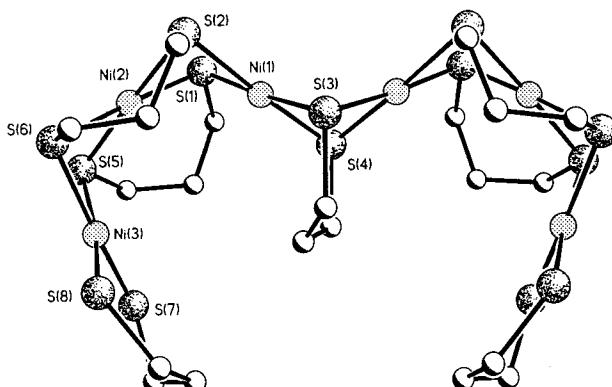


Abb. 19. Das hexanucleare Anion  $[Ni_6(SCH_2CH_2CH_2S)_7]^{2\ominus}$  (gemischte *cis*/ *trans*-Konfiguration)[107].

troneutral. Beispiele sind die sechsatomigen Verbindungen  $[Ni_6(SR)_12]$  mit  $R = Et^{[108-110]}$  und  $R = C_2H_4OH^{[111]}$  sowie  $[Ni_6(SC_3H_6NHMe_2)_12]^{12\ominus}[112]$ . Die kleinsten stabilen cyclischen Komplexe enthalten vier Nickelzentren und haben die allgemeine Zusammensetzung  $[Ni_4(SR)_8]$  (Abb. 20 a). Aus dieser Klasse existieren die Verbindungen mit  $R = 4-(N\text{-Methylpiperidyl})^{[113]}$ ,  $R = \text{Cyclohexyl}$  (Abb. 20 a) <sup>[114]</sup> und  $R = \text{Isopropyl}^{[115]}$ ; das achtatomige  $[Ni_8(SCH_2C(O)OEt)_16]$  ist ebenfalls bekannt<sup>[116]</sup>. Interessanterweise gibt es vorwiegend cyclische Thiolate mit gerader Anzahl an Nickelzentren, nur zwei cyclische Verbindungen mit ungerader Anzahl sind bekannt: der fünfatomige Komplex  $[Ni_5(SEt)_10]$  (Abb. 20 b)<sup>[114]</sup> und die vergleichbar aufgebaute Variante  $[Ni_5(SCH_2SiMe_3)_10]$ <sup>[117]</sup>.

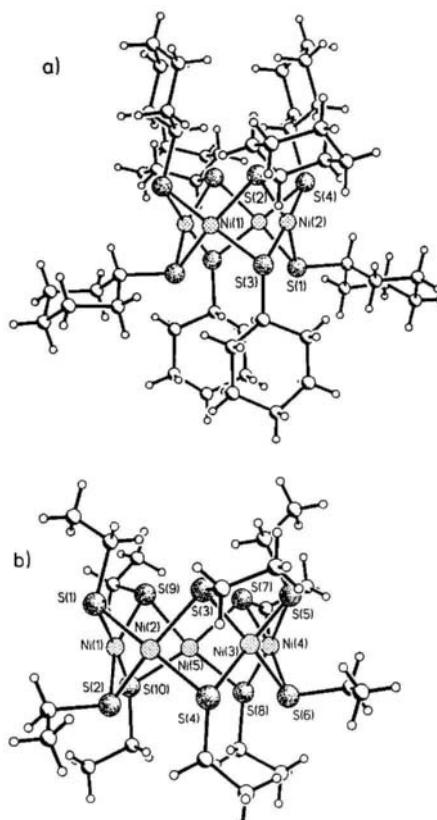


Abb. 20. Cyclische Nickelthiolate mit geraden und ungeraden Anzahlen an Nickelzentren. a)  $[Ni_4(SC_6H_{11})_8]$ , b)  $[Ni_5(SEt)_{10}]$  [114].

Mit Blick auf die biologische Funktion von Nickel in den Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen ist das elektrochemische Verhalten der Nickel-Thiolatokomplexe von außerordentlichem Interesse. Während die offenkettigen Nickelthiolate nicht ohne Zersetzung oxidiert werden können, gelingt die Oxidation von cyclischen Neutralkomplexen elektrochemisch bei ca. 500 bis 700 mV<sup>[118]</sup> und auf chemischem Wege mit elementarem Brom oder Iod in Dichlormethan. Bei der Oxidation von  $[Ni_4(SC_3H_7)_8]$  mit Brom erhält man beispielsweise schwarze Kristalle der neuartigen Komplexverbindung  $[Ni_4(SC_3H_7)_8Br]$ , während die Oxidation mit Iod zu schwarzem  $[Ni_4(SC_3H_7)_8I]$  führt<sup>[118]</sup>. In Kristallen von  $[Ni_4(SC_3H_7)_8Br]$  (Abb. 21) liegen vierkernige Molekülkomplexe mit einem dreiwertigen Nickelatom vor. Während die  $Ni^{II}$ -Zentren die gewohnte Schwefelumgebung bei einem mittleren Ni-S-Abstand von 2.22 Å haben, bindet

das oxidierte Nickelatom ein Brom in axialer Position im Abstand von 2.53 Å. Gleichzeitig beobachtet man etwas verlängerte äquatoriale Bindungen zu den S-Atomen (Mittelwert: 2.26 Å). Im Kristall ordnen sich die einzelnen Moleküle nun auf diesen Achsen in Form unendlicher Ketten so an, daß das Bromid-Ion von einem zweiwertigen Nickelatom eines benachbarten Moleküls nur 3.02 Å entfernt ist. In der Iodverbindung ist das Halogen symmetrisch zwischen den Nickelatomen innerhalb der Ketten gebunden: die Ni-I-Abstände zeigen mit 2.82 und 2.88 Å fast vollständigen Bindungsausgleich an.

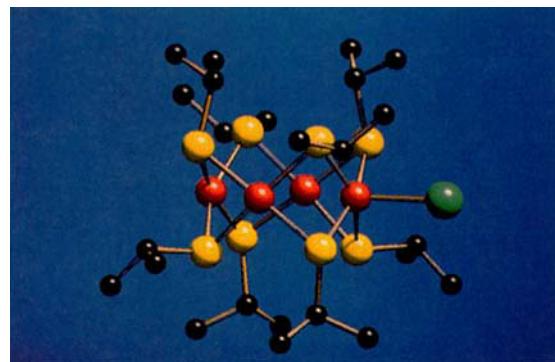


Abb. 21. Struktur des gemischtvalenten Komplexes  $[Ni_4(SC_3H_7)_8Br]$  [118].

Die Kondensation quadratisch-planarer  $NiS_4$ -Einheiten zu dreikernigen Systemen ist nicht auf parallele Kan tenverknüpfung der zentralen  $NiS_4$ -Einheit beschränkt, sondern kann auch über rechte Winkel verlaufen. Bei dieser Art der Verknüpfung muß ein Schwefelatom alle Nickelatome  $\mu_3$ -verbrücken. Allerdings werden diese Brücken nicht von Thiolat-S-, sondern nur von sulfidischen S-Atomen gebildet. Ein Beispiel mit difunktionellen Thiolatliganden ist  $[Ni_3S(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  [171]. Während die analogen Fe- und Co-Verbindungen des allgemeinen Typs  $[M_3S(SR)_6]^{2\ominus}$  in der Defektcubanstruktur kristallisieren, führt die quadratisch-planare Koordination von Ni zu einer grundsätzlich anderen Struktur. Die sieben Schwefelatome des  $Ni_3S_7$ -Gerrüstes besetzen sieben Ecken eines verzerrten Würfels, die Nickelatome liegen in den Zentren dreier benachbarter Flächen. Im Gegensatz zu  $Fe^{II}$  und  $Co^{II}$  sind von Nickel dreikernige Sulfidothiolato-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden herstellbar:  $[Ni_3S(SMe)_6]^{2\ominus}$  (Abb. 22)<sup>[119]</sup> und  $[Ni_3S(SPh)_6]^{2\ominus}$ <sup>[120]</sup> sind zwei weitere bemerkenswerte gemischte Sulfidothiolato-Komplexe des Nickels.

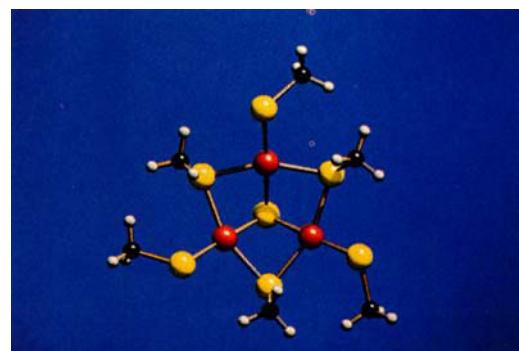


Abb. 22. Struktur des Anions  $[Ni_3S(SMe)_6]^{2\ominus}$  [119].

Neben diesen klassischen Sulfidothiolato-Komplexen bildet Nickel auch bemerkenswerte Verbindungen, die neben Thiolatoliganden Disulfid-Ionen enthalten. Das vierkernige Komplex-Anion  $[\text{Ni}_4(\text{S}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$  (Abb. 23) kann durch Umsetzung von  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2$  in MeOH hergestellt werden<sup>[106, 121]</sup>. Komplexe mit Polysulfido- und Thiolatoliganden sind selten, da Thiolatoliganden in aller Regel gegenüber  $\text{S}_8$  und Polysulfiden reduzierend wirken und selbst zu organischen Disulfiden oxidiert werden. Neben  $[\text{Ni}_4(\text{S}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$  sind nur zwei weitere gemischte Polysulfidothiolato-Komplexe strukturell ab-

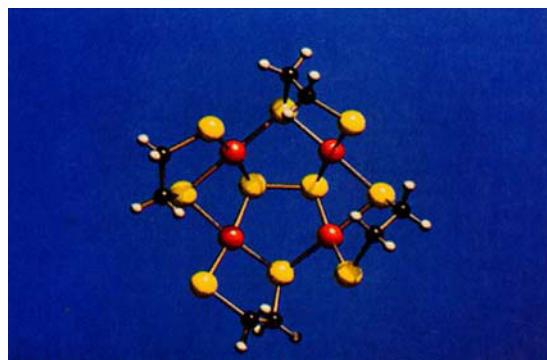


Abb. 23. Struktur des Disulfidothiolat-Anions  $[\text{Ni}_4(\text{S}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$  [121].

gesichert, nämlich die dreikernige Molybdänverbindung  $[\text{Mo}_3(\text{S}_2)_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$ <sup>[69, 122]</sup> und der einkernige Vanadiumkomplex  $[\text{V}(\text{S}_2)\text{S}_2(\text{SPh})]^{2\ominus}$ <sup>[123]</sup>.

Vor kurzer Zeit konnten erstmals Nickelthiolate mit Oxidationsstufen des Metalls kleiner als zwei synthetisiert werden. Der Einstieg in die Thiolatchemie des reduzierten Nickels gelingt, wenn  $\text{NiCl}_2$  mit  $t\text{BuSNa}$  in MeOH umgesetzt wird. Im Verlauf der Reaktion finden noch nicht vollständig geklärte Reduktionsprozesse statt, die zur Bildung des achtkernigen Komplex-Anions  $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^\ominus$  (Abb. 24) führen<sup>[115]</sup>. In diesem neuartigen gemischtaffenen Sulfidothio-

Ni-Prismas zwischen Atomen gegenüberliegender Dreiecksflächen. Das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen ergibt sich aus den  $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ -Abständen von 2.47 und 2.44 Å, die Ni-Ni-Bindungen werden darüber hinaus auch von Thiolatoliganden überbrückt. Im Zentrum des  $\text{Ni}_6$ -Prismas befindet sich ein Sulfid-S-Atom, das im mittleren Abstand von 2.18 Å an alle sechs Nickelnachbarn gebunden ist. Ebenso ungewöhnlich wie der Oxidationszustand der Nickelatome ist auch ihre trigonal-planare Schwefelumgebung.

## 5. Thiolate der Metalle der Kupfer- und Zinkgruppe

Das Interesse an der Chemie und den Struktureigenschaften der Thiolate und Sulfidothiolate der sechs Metalle der 11. und 12. Gruppe ist durch die große Bedeutung voll oder partiell schwefelkoordinierter biologisch aktiver Metallzentren, z.B. für blaue Kupferproteine (Plastocyanin, Azurin, Stellacyanin, Ceruloplasmin, Laccase), andere wichtige Redoxenzyme wie Cytochrom-c-Oxidase sowie besonders für die verschiedenen Arten der Metallothioneine<sup>[124 – 127]</sup>, gerechtfertigt. Die Metallothioneine (MT) sind niedermolekulare Proteine (ca. 6 kDa), die durch einen hohen Cystein-Gehalt sowie durch ein hohes Metall:Cystein-Verhältnis charakterisiert sind; dieses Verhältnis reicht von 1:3 für das Zink- und Cadmium-MT bis zu nahezu 1:1 in den postulierten  $\text{Cu}_6\text{S}_7$ -,  $\text{Cu}_6\text{S}_9$ - und  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Einheiten im Kupfer-MT (z.B. in Cu-MT aus *Neurospora crassa*)<sup>[125, 128]</sup>. Das faszinierende Gebiet der Thiolate der Kupfer- und Zinkgruppe befindet sich in produktiver Entwicklung, und die Synthese einer Reihe bemerkenswerter polynuclearer Komplexe von Cu, Zn, Cd und Hg hat auch die vernachlässigte Chemie ähnlicher Komplexe von Ag und Au befriedigt. Die Chemie der Goldthiolate ist wegen der antiarthritischen Wirkung einiger Au-Verbindungen von aktuellem Interesse (vgl.<sup>[129]</sup>).

### 5.1. Kupferthiolate

Kupfer ist in seinen Thiolato-Komplexen normalerweise einwertig, die Koordination meist trigonal-planar, obwohl auch eine Reihe linear koordinierter Substanzen bekannt ist. In oligonuclearen Komplexen, die in der Regel aus  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salzen durch Reaktion mit Thiolat bei unterschiedlichen Bedingungen in Lösungsmitteln wie Methanol hergestellt werden, haben die Liganden in der Regel Brückenfunktionen.

Mit einfachen gesättigten oder aromatischen Thiolaten bildet Kupfer charakteristische tetranucleare Komplexe des Typs  $[\text{Cu}_4(\text{SR})_6]^{2\ominus}$ , die ein käfigartiges Tetraedro-Cu<sub>4</sub>-octaedro-( $\mu$ -S)-Gerüst haben<sup>[130 – 136]</sup> (Abb. 25). Wie die bisher hergestellten Komplexe  $[\text{Cu}_4(\text{SMe})_6]^{2\ominus}$ <sup>[131]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{SEt})_6]^{2\ominus}$ <sup>[137]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2\ominus}$ <sup>[130 – 132]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$ <sup>[133]</sup> und  $[\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$ <sup>[134 – 136]</sup> zeigen, wird dieses Gerüst sowohl durch monofunktionelle als auch durch difunktionelle Thiolate stabilisiert. Bei einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:1 kann  $[\text{Cu}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{3\ominus}$ <sup>[160]</sup> synthetisiert werden, das einen nichtebenen  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3]$ -Ring mit trigonal koordiniertem Kupfer enthält. Bei der Reaktion mit Thiophenolat bildet sich unter veränderten Reaktionsbedingungen pentanucleares  $[\text{Cu}_5(\text{SPh})_7]^{2\ominus}$ , dessen Struktur sich vom

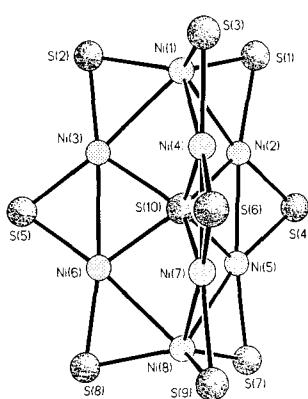


Abb. 24.  $\text{Ni}_8\text{S}_{10}$ -Gerüst des Cluster-Anions  $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}_2\text{Bu})_9]^\ominus$  [115].

lat bilden sechs Nickelatome ein trigonales Prisma, dessen Dreiecksflächen von zwei weiteren Nickelatomen überbrückt sind. Ihre mittlere Oxidationsstufe beträgt + 1.25. Innerhalb des  $\text{Ni}_8\text{S}_{10}$ -Gerüstes werden erstmals in einem Nickel-Thiolatokomplex direkte Nickel-Nickel-Bindungen beobachtet, und zwar zwischen den überbrückenden Nickelatomen und ihren Metallnachbarn sowie auch innerhalb des

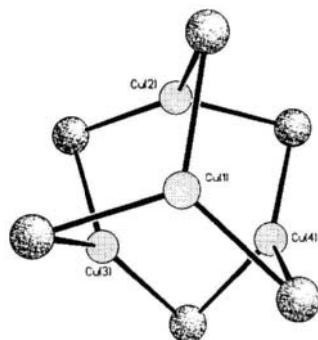


Abb. 25.  $M_4S_6$ -Gerüst der Komplexe  $[Cu_4(SR)_6]^{2-}$ .

$[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$  durch Ersatz eines  $SPh^{\ominus}$ -Liganden durch eine lineare  $PhS-Cu-SPh$ -Baueinheit ableitet<sup>[138, 139]</sup>. Werden sterisch anspruchsvolle Liganden wie  $SiBu^{\ominus}$  eingesetzt, führt die sterische Hinderung zu einem ligandenärmeren Komplex, dem fünfkernigen Anion  $[Cu_5(SiBu)_6]^{\ominus}$ . Dort sind zwei der Cu-Atome trigonal-planar, drei andere aber linear koordiniert<sup>[140–142]</sup>. Wie auch in anderen Thiolaten der  $d^{10}$ -Metalle liegen hier Anzeichen für schwache bindende Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen vor.

Der heteroleptische Komplex  $[Cu_7(SCH_2CH_2S)_4(SEt)]^{2-}$  (Abb. 26) mit difunktionellen und monofunktionellen Thiolatliganden hat ein Cu<sub>7</sub>-Gerüst, das aus zwei eckenverknüpften Cu<sub>4</sub>-Tetraedern besteht<sup>[134, 136, 143]</sup>. Wird das zentrale Metallatom entfernt, kann das resultierende Cu<sub>6</sub>S<sub>9</sub>-Gerüst mit trigonal-prismatischer Metallanordnung als Modell für die aktiven Zentren in Kupfer-Metallothioneinen dienen<sup>[125, 128]</sup>. Eine nur einzähnig koordinierte Verbindung

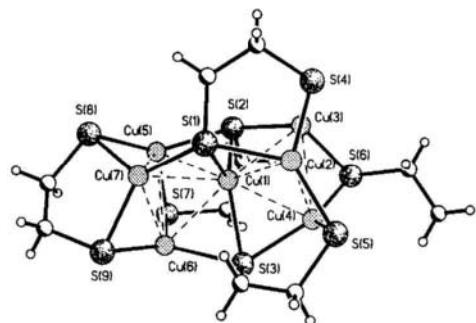


Abb. 26. Struktur des heteroleptischen Thiolats  $[Cu_7(SCH_2CH_2S)_4(SEt)]^{2-}$  [134, 136, 143].

ähnlicher Zusammensetzung,  $[Cu_7(SEt)_8]^{\ominus}$ , hat eine polymere Kettenstruktur, in der käfigartige  $[Cu_7(SEt)_{10}]$ -Struktureinheiten mit trigonal-planarer Koordination der Cu-Atome über je vier S-Atome zu eindimensionalen unendlichen Polyanionen verknüpft sind<sup>[137, 144]</sup>. Mit Thioxanthat als Coligand wird in einem ähnlichen Reaktionssystem das achtkernige  $[Cu_8(SC_5H_{11})_4(S_2CSC_5H_{11})_4]$  gebildet, das einen Cu<sub>8</sub>S<sub>12</sub>-Käfigtyp enthält; Cu ist trigonal-planar koordiniert, der Käfig besteht aus acht Cu<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ringen in Wannenform und zwei Cu<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Ringen<sup>[145]</sup>.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen zwei kürzlich beschriebene 1:1-Neutralkomplexe, die Oligomere des lange gesuchten „einfachen“ CuSR sind: erstens das achtkernige  $[Cu_8\{SC_6H_2(iPr)_3\}_8]$  mit einem verdrillten 16gliedrigen Ring alternierender, linear koordinierter Cu- und  $\mu_2$ -verbrückender SR-Liganden<sup>[146]</sup>, zweitens  $[Cu_{12}\{SC_6H_4(o-SiMe_3)\}_{12}]$ ,

in dem die sterisch anspruchsvollen Liganden zu einem Schaufelrad-artigen Cu<sub>12</sub>S<sub>12</sub>-Molekülgerüst führen<sup>[147, 148]</sup> (Abb. 27). In der  $[2_3](1,3,5)$ Cyclophan-analogen Struktur sind sechs der Cu<sup>I</sup>-Atome angenähert trigonal-planar, sechs linear koordiniert. Die beiden parallelen, gestaffelt liegenden Cu<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ringe sind etwa 10° gegeneinander verdreht. Die auffällige Kontraktion des Dreiecks Cu(10)-Cu(11)-Cu(12) in Richtung auf das Molekülzentrum (Winkel S-Cu-S 163.3°) deutet möglicherweise auf schwache attraktive Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen hin.

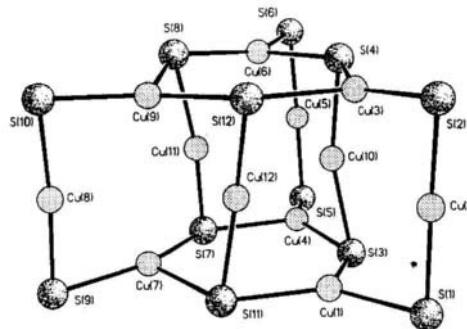


Abb. 27. Cu<sub>12</sub>S<sub>12</sub>-Molekülgerüst von  $[Cu_{12}\{SC_6H_4(o-SiMe_3)\}_{12}]$  [147, 148]. Von den 2-(Trimethylsilyl)thiophenolato-Liganden sind nur die Thiolat-S-Atome gezeichnet.

Auch die Suche nach möglichen Strukturmodellen für die Kupferzentren in der Cytochrom-c-Oxidase hat erhebliches Interesse an synthetischen Cu-Thiolaten geweckt. Der paramagnetische gemischtvalente Cluster-Komplex  $Cu_2^{I}Cu_3^{II}[\{SCH_2CH(CO_2CH_3)NHCH_2\}_2]_3[CLO_4]_2 \cdot H_2O$  (Abb. 28)<sup>[149]</sup> kann als gute Annäherung an die sterischen und elektronischen Verhältnisse der *cis*-[CuN<sub>2</sub>(his)S<sub>2</sub>(cys)]-Ligandierung des Cu<sub>A</sub> angesehen werden. Zwischen den drei

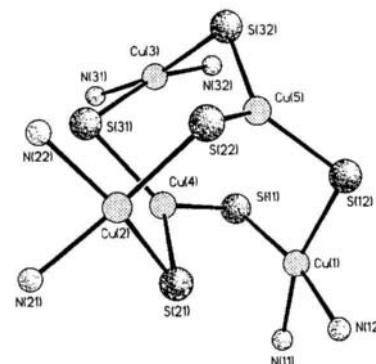


Abb. 28.  $Cu_2^{I}Cu_3^{II}[\{SCH_2CH(CO_2CH_3)NHCH_2\}_2]_3[CLO_4]_2 \cdot H_2O$ : Cu<sub>5</sub>N<sub>6</sub>S<sub>6</sub>-Gerüst des gemischtvalenten  $[Cu_2^{I}Cu_3^{II}[\{SCH_2CH(CO_2CH_3)NHCH_2\}_2]_3]^{2+}$ -Clusters [149].

leicht verzerrten quadratisch-planaren *cis*-Cu<sup>II</sup>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Einheiten liegt eine schwache antiferromagnetische Austauschkopplung ( $J = -0.26 \text{ cm}^{-1}$ ) vor; die beiden Cu<sup>I</sup>S<sub>3</sub>-Einheiten sind angenähert trigonal-planar.

## 5.2. Silber- und Goldthiolate

Die Chemie der Silberthiolate, ihre Präparationsmethoden und ihre zu Käfigstrukturen tendierende Stereochemie

sind denen des Kupfers bemerkenswert ähnlich. Eine Reihe polynuklearer Metall-Schweßel-Gerüste ist aus Arbeiten der letzten Jahre bekannt. Sie reichen von  $\text{Ag}_4\text{S}_6$ -Käfigen im  $[\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  (Abb. 29) und im

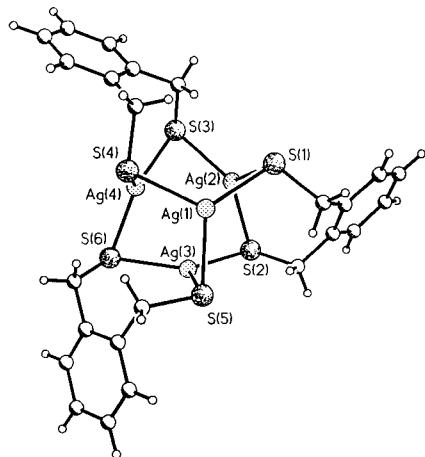


Abb. 29. Struktur des Anions  $[\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2\ominus}$  in kristallinem  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]$  [150].

$[\text{Ag}_{12}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{12}]^{156, 157}$ , während das 3-Methylpentandehydrosulfid als Kettenpolymer  $[\text{AgSCMeEt}_2]_n$  kristallisiert [160].

Eine Reihe bemerkenswerter Gemischtmetall-Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Au}_{6-n}\text{M}_n(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$  mit  $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $n = 4$ ;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $n = 3, 4$  und  $[\text{Ag}_{9-n}\text{Cu}_n(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]^{3\ominus}$  [133, 134, 136, 143, 150] (Abb. 30) leitet sich von dem ebenfalls neuen homoleptischen Käfigkomplex  $[\text{Ag}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]^{3\ominus}$  [133] oder dem hypothetischen Komplex-Anion  $[\text{M}_6(\text{SPh})_8]^{2\ominus}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) [158] ab.

Eine Stabilisierung erfahren polynukleare elektroneutrale Silberthiolate  $[\text{AgSR}]_n$  offenbar durch eine zusätzliche Phosphan-Ligandierung. Beispiele für neue heteroleptische polynukleare Verbindungen dieses Typs sind die acht- und vierzehnkernigen tertiären Alkanthiolate  $[(\text{AgSCMeEt}_2)_8(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  und  $[(\text{AgS}^+\text{Bu})_{14}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$  [161].

Die Chemie der Gold-Thiolatokomplexe unterscheidet sich grundsätzlich von derjenigen der homologen Kupfer- und Silberkomplexe durch die ausschließliche Bevorzugung der linearen zweifachen Koordination von  $\text{Au}^{\text{l}}$ , die bereits in den oben genannten Gemischtmetall-Komplexen zum Ausdruck kommt. Daneben ist Gold in der Lage, stabile Thiolate von  $d^8$ -konfiguriertem  $\text{Au}^{\text{III}}$  zu bilden. Mit aliphatischen Thiolaten konnten bisher nur niedrig kondensierte Komplexe

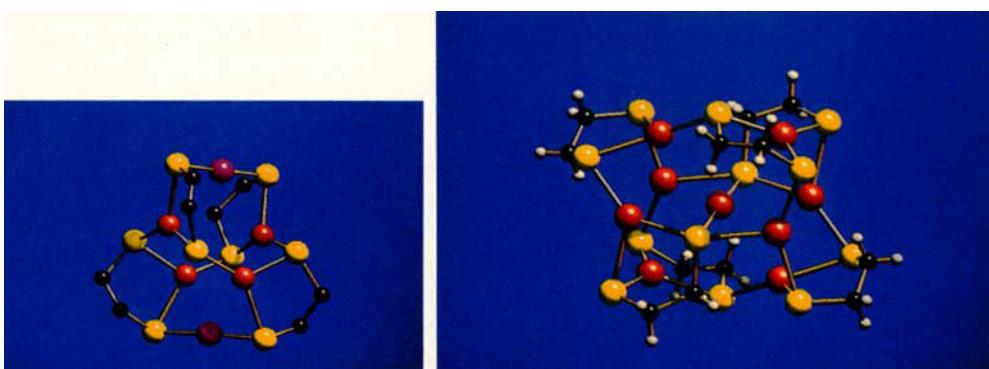


Abb. 30. Strukturen der polynuklearen Anionen, links:  $[\text{Au}_2\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$ ; rechts:  $[\text{Ag}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]^{3\ominus}$  [133].

$[\text{Ag}_4\{\text{SC}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{S}\}_3]^{2\ominus}$  [151, 152] über fünfkernige  $\text{Ag}_5\text{S}_6$ - und  $\text{Ag}_5\text{S}_7$ -Gerüste in den ebenfalls anionischen Komplexen  $[\text{Ag}_5(\text{St}^+\text{Bu})_6]^\ominus$  und  $[\text{Ag}_5(\text{SPh})_7]^{2\ominus}$  [142, 139, 153] bis zu einer größeren Zahl oligomerer oder polymerer Strukturen in  $[\text{AgSR}]_n$ -Neutralkomplexen. Ihre Herstellung ist im wesentlichen sterisch durch Größe und Ladungsverteilung der Liganden kontrolliert. Wichtige und stereochemisch sehr variable Strukturelemente sind unterschiedlich stark gewellte  $\text{Ag}_3\text{S}_3$ - oder  $\text{Ag}_4\text{S}_4$ -Metallacylen mit linearer S-Ag-S-Koordination, die über sekundäre Ag···S-Bindungen assoziiert sein können. Dazu zählen das trinucleare  $[\text{Ag}_3\{\text{SC}(\text{SiPhMe}_2)_3\}_3]^{154}$ , die tetranuclearen Komplexe  $[\text{Ag}_4\{\text{SC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]^{154}$  und  $[\text{Ag}_4\{\text{SSi}(\text{O}^+\text{Bu})_3\}_4]^{155}$  sowie achtkernige Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Ag}_8\{\text{SC}_6\text{H}_4(o\text{-SiMe}_3)\}_8]^{148}$  und  $[\text{Ag}_8\{\text{SCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_8]^{154}$  mit zwei Liganden-überbrückten achtgliedrigen  $\text{Ag}_4\text{S}_4$ -Metallacylen.

Für 1:1-Thiolate  $[\text{AgSR}]$  existieren in Lösung ligandenabhängige Oligomerisierungs-Gleichgewichte [159]. Aus diesen Lösungen konnten Ringoligomere und Kettenpolymere mit linearer S-Ag-S-Koordination (+ zusätzlichen sehr schwachen sekundären Valenzen) isoliert werden. Das Cyclohexylderivat bildet 24gliedrige molekulare Metallacylen

xe hergestellt werden. Gold(III) bildet ein einkerniges Anion  $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^\ominus$  mit quadratisch-planarer Koordination [151, 152]. Im System  $\text{NaHSe}/\text{Se}/\text{BH}_4^\ominus/[\text{Ph}_4\text{P}][\text{AuCl}_3\text{Br}]$ /Ethan-1,2-dithiolat konnte das bemerkenswerte Selenidothiolat  $[\text{Au}_2\text{Se}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^{2\ominus}$  [151, 152] (Abb. 31) als erstes Beispiel für eine neue Klasse heteroleptischer gemischtligandierter Chalcogenidothiolate synthetisiert werden.

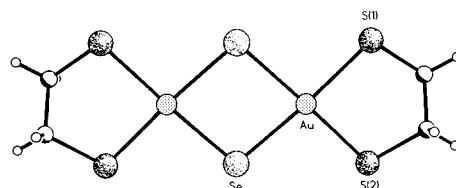


Abb. 31. Struktur von  $[\text{Au}_2\text{Se}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^{2\ominus}$  [151, 152].

Die beiden anionischen Thiolatoaurate(I)  $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2\ominus}$  und  $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]^{2\ominus}$  [151, 152] (Abb. 32) entstehen bei der Reaktion von  $[\text{AuCl}_4]^\ominus$  mit Propan-1,3-dithiolat bzw.  $\alpha$ -Xylol- $\alpha, \alpha'$ -dithiolat, wobei die Thiolate hier auch als Reduktionsmittel für die Bildung von  $\text{Au}^{\text{l}}$  wirken. Die Komplex-Anionen enthalten interessante

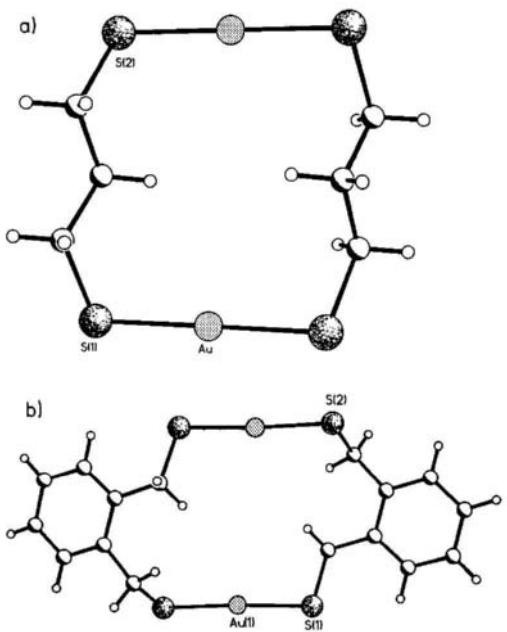


Abb. 32. Strukturen von a)  $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$  und b)  $[\text{Au}_2-(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$  [151, 152].

12- oder 14gliedrige Metallacyclen mit linear koordiniertem Gold.

### 5.3. Zink-, Cadmium und Quecksilberthiolate

Eine Chemie, die durch grundsätzlich andere reaktive Eigenschaften und individuelle Strukturprinzipien geprägt ist, zeigen die Thiolate der geschlossenenschaligen  $d^{10}$ -Elemente der 12. Gruppe. Das reaktive Verhalten ist durch die Tendenz zur Bildung von polynuklearen Aggregaten tetraedrischer Baugruppen charakterisiert. Neben dem Interesse an neuen anorganischen Polymeren wurde auch das chemische Interesse an dieser Verbindungsklasse durch die Notwendigkeit zur Entwicklung von Modellvorstellungen für wichtige Klassen metallzentrierter bioaktiver Moleküle angeregt.

#### 5.3.1. Zur bioanorganischen Chemie der Zinkgruppenelemente

Bei der Vielzahl bekannter Zink-Metalloenzyme spielt neben der vorherrschenden Metallkoordination durch Imidazol- und Aqualiganden auch partielle oder vollständige Koordination durch Cystein- oder Methionin-Schwefel eine Rolle. Beispiele sind die Leberalkohol-Dehydrogenase (Koordination im katalytischen Zentrum:  $[\text{ZnONS}_2]$ ), „strukturelles“ Zn:  $[\text{ZnS}_4]$ ), Aspartat-Transcarbamylase ( $[\text{ZnS}_4]$ ),  $\beta$ -Lactamase ( $[\text{ZnN}_3\text{S}]$ ) und 5-Aminolävulinat-Dehydratase ( $[\text{ZnNS}_3]$ ). Daneben treten, wie erwähnt, sowohl Zink als auch Cadmium und Quecksilber in Metallothioneinen auf, für die ebenfalls eine überwiegend tetraedrische Schwefelkoordination der Metalle anzunehmen ist<sup>[162–164]</sup>. Bisher untersuchte Zn-, Cd- und Hg-Metallothioneine enthalten sieben Metallatome, die nach Röntgenstrukturuntersuchungen im Fall der Cd/Zn-Thioneine auf zwei Domänen in einer dreikernigen  $\text{NH}_2$ -terminalen  $\text{M}_3\text{S}_9$ - und einer vierkernigen  $\text{COOH}$ -terminalen  $\text{M}_4\text{S}_{11}$ -Einheit verteilt sind, wobei jedes M-Atom an vier Cysteinreste gebunden ist<sup>[124, 126, 162–164]</sup>.

(Abb. 33). Bei höheren Quecksilber-Konzentrationen wird die mögliche Bildung Hg-reicherer Metallothioneine (bis  $\text{Hg}_{18}$ ) mit niedrigerer Koordinationszahl und mit höheren Kondensationsgraden postuliert<sup>[165]</sup>.

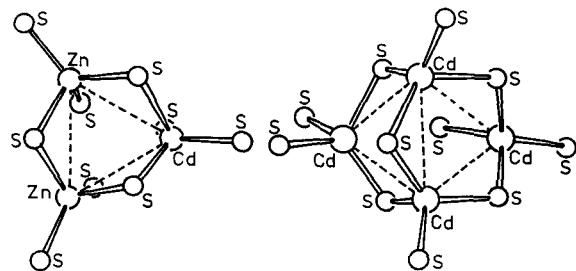


Abb. 33.  $\beta$ - und  $\alpha$ -Domäne des Cd/Zn-Metallothioneins-2 aus Rattenleber; im Cd-Metallothionein ist das dreikernige Zentrum näher am Aminoende, das vierkernige näher am Carboxylenende der Proteinkette gebunden [163, 164].

Die Koordination des Zinks (und auch anderer Metalle) durch Cystein-Schwefel (und/oder Histidin-Stickstoff) ist auch das wesentliche Bindungsprinzip der erst in den letzten Jahren erkannten und intensiv untersuchten Nucleinsäure-Bindungsproteine. Als Transkriptionsfaktoren mit essentiell Zink binden sie spezifisch an bestimmte DNA-Sequenzen und modulieren so die Genexpression. Die Metallzentren stabilisieren durch die Komplexbildung Partialsequenzen, die zu sogenannten „Zink-Fingern“ gefaltet sind (vgl. [166–168]).

Wichtig sind auch die  $\text{HgS}_x$ -Zentren in den bemerkenswerten MerR-Proteinen (Quecksilber-Reduktasen). Als erstes Beispiel metallregulierender Proteine können sie als „genetischer Schalter“ arbeiten<sup>[169]</sup>; Bakterien können z.B. resistent gegen die toxische Wirkung von Quecksilber werden. Verantwortlich sind Resistenzgene, die für die Bildung der MerR-Proteine sorgen und deren Aktivierung über diese Proteine in Abhängigkeit von der Hg-Konzentration gesteuert wird. Die Hg-gesteuerten selbstregulierenden MerR-Proteine binden so gleichzeitig Schwermetalle; sie erfüllen eine Funktion in der Signalübermittlung und können z.B. als empfindliche Biosensoren für Quecksilber im Nanomol- und für Cadmium in Mikromol-Konzentrationsbereich fungieren. Quecksilber ist im Protein wahrscheinlich in einem MerR-Dimer trigonal durch drei Cystein-Schwefelliganden koordiniert<sup>[170, 171]</sup> (vgl. auch [199]).

Thiolate werden seit langer Zeit als selektive Medikamente gegen Vergiftungen mit Quecksilber (oder As, Au, Sb, Co) eingesetzt, wobei die Wirkung auf der Koordination der Thiolatgruppen in Konkurrenz zu den Cystein-Liganden lebenswichtiger Enzyme beruht<sup>[172]</sup>. Die lange verwendeten Reagenzien 2,3-Dimercapto-1-propanol (BAL = British Anti-Lewisit) und Penicillamin werden zunehmend durch die oral zu verabreichenden wasserlöslichen Wirkstoffe Natrium-2,3-Dimercaptopropan-1-sulfonat und Dimercaptobernsteinsäure ergänzt<sup>[173]</sup>. Über die Strukturen der polymeren, schwerlöslichen Quecksilberverbindungen ist noch wenig bekannt.

#### 5.3.2. Zink- und Cadmiumthiolate

Die präparativen Methoden für die Synthese von Thiolaten und Sulfidothiolaten von Zn, Cd und Hg mit vollständi-

ger Schwefel-Koordinationssphäre ähneln denen der Kupfergruppe und umfassen typischerweise die Reaktion von Thiolat-Anionen (oder entsprechenden Gemischen Thiolat/Sulfid) mit den Metalldihalogeniden in Lösungsmitteln wie Methanol und anschließende Fällung als Salze mit großen quartären Onium-Ionen wie  $[Ph_4P]^\oplus$ ,  $[Ph_4As]^\oplus$ ,  $[Ph_3PNPPh_3]^\oplus$  oder  $[nBu_4N]^\oplus$ .

Die einkernigen tetraedrischen Zink- und Cadmiumthiolate  $[Zn(SPh)_4]^{2\ominus}$ ,  $[Cd(SPh)_4]^{2\ominus}$ <sup>[174]</sup> und  $[Cd\{SC_6H_4-(o-SiMe_3)\}_4]^{2\ominus}$ <sup>[148]</sup> sind stabil und strukturell charakterisiert. Weit seltener und nur durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert sind trigonal-planar koordinierte Verbindungen, die erst kürzlich durch die Synthese von  $[Zn(S-2,3,5,6-Me_4C_6H_3)]^\ominus$ <sup>[175]</sup> und  $[Cd(S-2,4,6-iPr_3C_6H_2)]^\ominus$ <sup>[176]</sup> realisiert werden konnten. Man vermutet, daß diese selten auftretende niedrige  $ZnS_3^-$ - und  $CdS_3^-$ -Koordination in biologisch wichtigen Metall-Cysteinsystemen eine Rolle spielen könnte<sup>[168, 175]</sup>.

Binucleare Komplexe des Typs  $[M_2(SR)_6]^{2\ominus}$  mit  $R = Ph$ , Et oder Me sind für Zn, Cd und Hg bekannt<sup>[103, 177, 178]</sup>. Sie enthalten das aus zwei kantenverknüpften Tetraedern bestehende  $M_2S_6$ -Gerüst, das auch in analogen  $Fe^{II}$ - und  $Mn^{II}$ -Komplexen sowie in anderen Zn- und Cd-Komplexen mit aromatischen und zweizähnigen Liganden vorkommt, wie die Beispiele  $[M_2(SPh)_6]^{2\ominus}$ <sup>[179]</sup> und  $[M_2(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2\ominus}$  mit  $M = Zn, Cd$ <sup>[177, 180]</sup> zeigen.

Ein sehr charakteristisches strukturelles Merkmal der polynuklearen Zink- und Cadmiumthiolate und -Sulfidothiolate ist ihre Tendenz zur Bildung von adamantanartigen Käfigsystemen durch parallele eckenverknüpfende Kondensation von  $MS_4$ -Tetraedern, die bis zu polymeren Produkten dreidimensional fortschreiten kann<sup>[101]</sup>. Die Analogie zur Zinkblende-Struktur liegt hierbei auf der Hand; Zinkblende ist das Endprodukt der Kondensation, wenn alle Thiolato- zugunsten von Sulfidoliganden ausgetauscht werden.

Beispiele für das erste Glied des Kondensationsprozesses paralleler Tetraeder sind die adamantanartigen Thiopheno-lato-Komplexe  $[M_4(SPh)_10]^{2\ominus}$  mit  $M = Zn, Cd$ <sup>[181–183]</sup>. Dieses Adamantan-Gerüst haben auch die präparativ interessanten Heteroligand-Komplexe  $[M_4(EPh)_6X_4]^{2\ominus}$  mit  $M = Zn, Cd; E = S, Se; X = Cl, Br, I$ , die durch di-

rekte Halogenierung (z.B. mit  $PhICl_2$ ) der Anionen  $[M_4(EPh)_10]^{2\ominus}$  hergestellt werden können<sup>[184]</sup>.

Als nächste Stufe lassen sich zehnkernige makrotetraedrische Gerüste aus zehn parallelen Tetraedern synthetisieren, in denen neben 16 Thiolatoliganden die inneren  $\mu$ -verbrückenden Schwefelfunktionen als Sulfidoliganden vorliegen. Beispiele hierfür sind  $[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4\ominus}$ <sup>[185]</sup>,  $[Zn_{10}S_4(SCH_2C_6H_4CH_2S)_8]^{4\ominus}$ <sup>[180]</sup> (Abb. 34) und  $[Cd_{10}S_4-(SPh)_{16}]^{4\ominus}$ <sup>[185]</sup>. In einer modifizierten Form ist dieses Zinkblende-artige Gerüst im Kation  $[Cd_{10}-(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4\oplus}$  enthalten, in dem jedoch die Koordination von vier Cd-Atomen durch die OH-Ligandenfunktionen auf  $[CdS_4O]$  (4x) oder auf  $[CdS_3O_3]$  (4x) erhöht ist<sup>[186, 187]</sup>. Ein noch höherer Kondensationsgrad wurde in der molekularen Verbindung  $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{2\ominus}$ <sup>[188]</sup> (Abb. 35) erreicht. Das Cd-S-Gerüst ( $T_d$ -Symmetrie) enthält

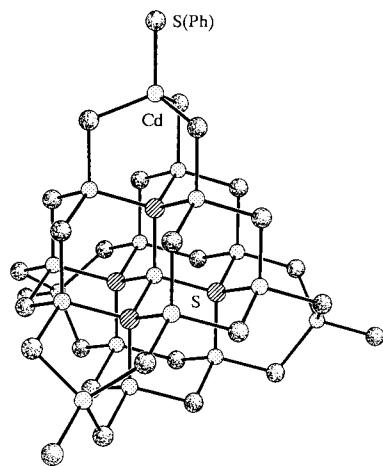


Abb. 35. Struktur von  $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{2\ominus}$ <sup>[188]</sup>.

einen Zinkblende-artigen  $Cd_{13}S_{28}$ -Kern aus parallelen eckenverknüpften  $CdS_4$ -Tetraedern, in dem eine zentrale sulfidisch koordiniertes  $[Cd(\mu_4-S)_4]$  von 12 Cd-Atomen kuboktaedrisch umgeben ist. Vier der acht Dreiecksflächen des  $Cd_{12}$ -Kuboktaeders sind alternierend wurtzitartig von vier weiteren äußeren  $Cd(\mu-S)_3S$ -Tetraedern überbrückt.

Dreidimensional vernetzt im Sinne eines polymeren  $[(\mu-SPh)_6Cd_4(\mu-SPh)_{4/2}]$  treten die adamantanartigen  $[Cd_4(SPh)_{10}]$ -Einheiten in der  $\alpha$ -Cristobalit-artigen Struktur des erst bei  $340^\circ C$  schmelzenden, aber beispielsweise in DMF unter Solvolyse leicht löslichen  $[Cd(SPh)]_n$  auf<sup>[189, 190]</sup>. In der Struktur des ebenfalls aus eckenverknüpften Adamantan-Einheiten aufgebauten polymeren  $[Cd(SC_6H_4-p-Me)_2]_n$  ergeben sich interessante Analogien zu Zeolith-artigen mikroporösen Alumosilicat-Gerüsten<sup>[190]</sup>. Ein weiteres Polymer der Zusammensetzung  $[Cd_7-(SC_6H_4-p-Me)_{14}(DMF)_2]_n$  enthält keine Adamantan-Gerüste, sondern besteht aus dreidimensional vernetzten, spirocyclisch verknüpften  $Cd_3S_3$ -Ringen und Makrocyclen z.B. der Größe  $[Cd_{24}S_{24}]^{1191}$ .

Die enge chemische Verwandtschaft der  $d^{10}$ -Elemente  $Zn^{II}$  und  $Cd^{II}$  mit ihren isoelektronischen Nachbarn  $Ga^{III}$ ,  $In^{III}$  und  $Sn^{IV}$  im Periodensystem zeigt sich in der bemerkenswerten Analogie ihrer oligomeren Sulfidothiolate. Auch von Gallium, Indium und Zinn existieren makrotetraedrische decamere Sulfidothiolato-Anionen mit identischen  $M_{10}S_{20}$ -

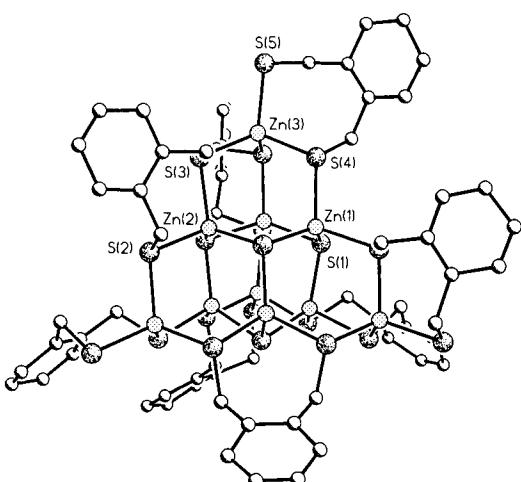


Abb. 34. Molekülstruktur des Polyanions  $[Zn_{10}S_4(SCH_2C_6H_4CH_2S)_8]^{4\ominus}$  in kristallinem  $[nBu_4N]_4[Zn_{10}S_4(SCH_2C_6H_4CH_2S)_8] \cdot 8 MeOH$ <sup>[180]</sup>.

Gerüsten wie in  $[M_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4\ominus}$  mit  $M = Zn, Cd$ . Aus Lösungen konnten die Anionen  $[M_{10}S_{16}(SPh)_4]^{6\ominus}$  mit  $M = Ga, In$  (Abb. 36)<sup>[192]</sup> sowie  $[Sn_{10}O_4S_{20}]^{8\ominus}$ <sup>[193]</sup> hergestellt werden. Sogar Bor(III)-Verbindungen mit analogen decameren  $B_{10}S_{20}$ -Baueinheiten sind durch Festkörperreaktionen zugänglich: In  $Ag_6[B_{10}S_{18}]^{194, 195}$ ,  $Li_{6+2x}[B_{10}S_{18}]S_x$ ,  $Li_5[B_7S_{13}]$  und  $Na_6[B_{10}S_{18}]^{196}$  sind sie über ihre vier Makrotetraederecken dreidimensional verknüpft.

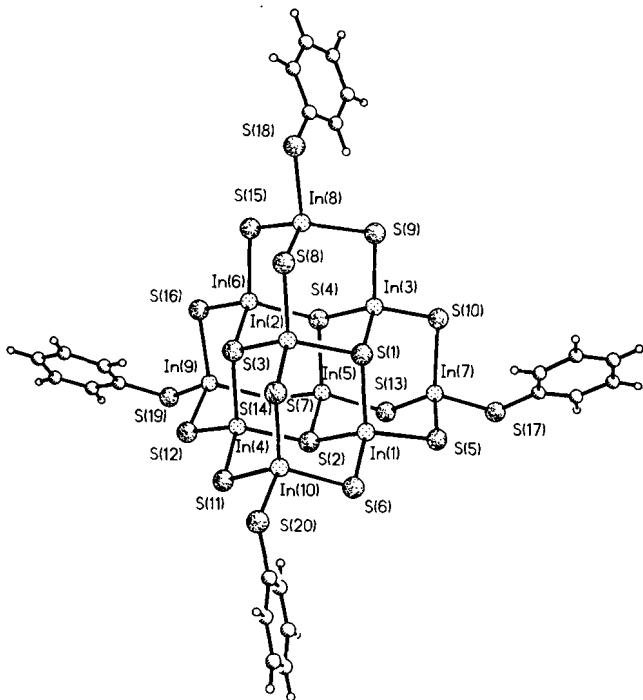


Abb. 36. Struktur von  $[In_{10}S_{16}(SPh)_4]^{6\ominus}$  in Kristallen von  $[Et_4N]_6[In_{10}S_{16}-SPh)_4] \cdot MeOH$  [192].

Die unterschiedlichen Thiolat/Sulfid-Verhältnisse innerhalb der homologen Reihe zehnkerniger Anionen sind dabei im wesentlichen auf Ladungsgründe zurückzuführen: bei steigender Valenz (Formalladung) des Metalls muß der Sulfidanteil ansteigen. Ähnliche Homologien existieren für die vierkernigen adamantanartigen Verbindungen (vgl.<sup>[195]</sup>).

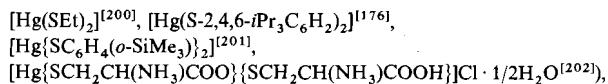
Eine neue Reihe topologisch interessanter molekularer Cd-Chalcogenolate der Zusammensetzung  $[Cd_8E-(E'Ph)_{16}]^{2\ominus}$  mit E, E' = S, Se, Te (darunter der Komplex  $[Cd_8S(SPh)_{16}]^{2\ominus}$ ) bildet ein polycyclisches Käfigsystem mit angenäherter T-Symmetrie, das als *Centro-S-tetraedro-Cd<sub>4</sub>-ikosaedro-(μ-SPh)<sub>12</sub>-tetraedro-Cd<sub>4</sub>-tetraedro-(SPh)<sub>4</sub>* mit tetraedrisch koordiniertem Cadmium zu beschreiben ist<sup>[197]</sup>. Ein ähnliches ikosaedrisches Schwefelgerüst haben die acht-kernigen Thiolatohalogenide  $[Cd_8X(SCH_2CH_2OH)_{12}X_3]$  mit X = Cl, Br, I, in denen jedoch die tetraedrisch (5x  $[CdS_3X]$ ) oder fünffach (3x  $[CdS_3O_2]$ ) koordinierten Cadmiumatome untereinander ein gestauchtes Hexaeder bilden<sup>[198]</sup>.

### 5.3.3. Quecksilberthiolate

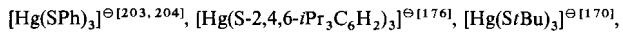
Die Koordinationsflexibilität von Quecksilber, die in Abhängigkeit von den elektronischen und sterischen Erfordernissen der Liganden unterschiedlich stark verzerrte Polyeder  $[HgS_n]$  mit n = 2–4 zuläßt, hat zur Synthese strukturell sehr

unterschiedlicher einkerniger, oligomerer und polymerer Hg<sup>II</sup>-Thiolate geführt (vgl. auch<sup>[199]</sup>). Zu den einkernigen Spezies in dieser Reihe gehören

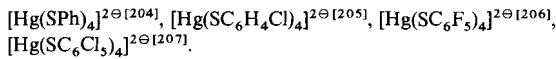
1) lineare, im Festkörper wenig oder nicht assoziierte Moleküle  $[Hg(SR)_2]$ :



2) anionische, trigonal koordinierte Komplexe  $[Hg(SR)_3]^\ominus$  mit besonderem Modellcharakter für wichtige Biomoleküle<sup>[170]</sup>:



3) Verbindungen mit tetraedrischer Koordination des Metalls



Es sind bisher zwei Typen dinukleärer Hg-Thiolate bekannt. Neben  $[Hg_2(SMe)_6]^{2\ominus}$ <sup>[178]</sup>, das den Strukturen der homologen Zn- und Cd-Verbindungen entspricht, wurde ein Neutralkomplex  $[Hg(2-SC_6H_4)_2SiMe_2]$  hergestellt<sup>[201]</sup>, in dem die linear koordinierten Hg-Atome zusammen mit den verbrückenden zweizähnigen Liganden einen 16gliedrigen heteronuclearen [-Hg-S-C-C-Si-C-C-S-]<sub>2</sub>-Ring bilden. Weitere bemerkenswerte Beispiele oligomerer Hg<sup>II</sup>-Thiolate sind neben  $[Hg_2(SPh)_4(PPh_3)_2]^{177}$  die dreikernigen Anionen  $[Hg_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2\ominus}$  und

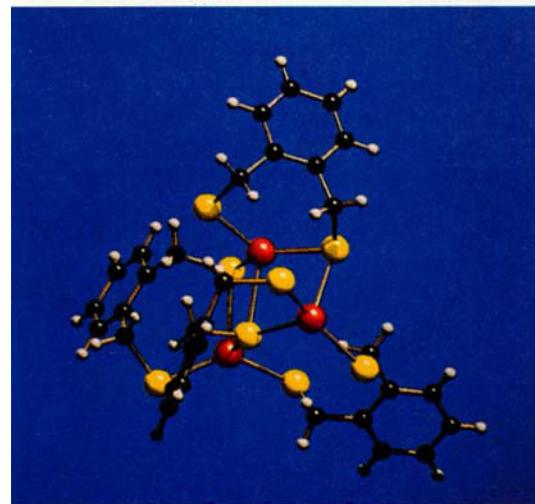
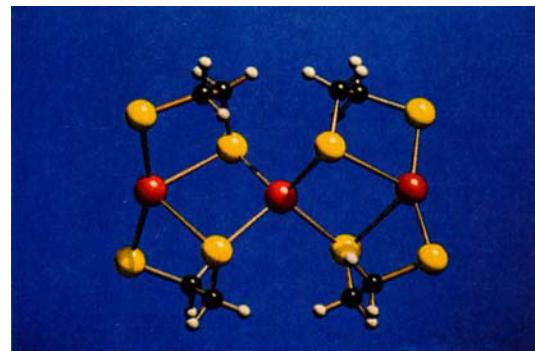


Abb. 37. Oben: Struktur von  $[Hg_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2\ominus}$ <sup>[208]</sup>; Unten: Struktur von  $[Hg_3(SCH_2C_6H_4CH_2S)_4]^{2\ominus}$ <sup>[209]</sup>.

$[\text{Hg}_3(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_4]^{2\ominus}$  [208, 209] (Abb. 37); gesteuert durch die sterischen Voraussetzungen der Liganden sind die Strukturen der Anionen völlig verschieden: Das Anion mit Ethan-1,2-dithiolatoliganden hat eine lineare  $\text{Hg}_3$ -Anordnung (Abb. 37 oben) mit den Koordinationszahlen 4 (tetraedrisch, 1x) und 2 (quasi-linear, 2x), während die „Bißweite“ des *o*-Xylol- $\alpha,\alpha'$ -dithiolatoliganden zu einer dreieckförmigen Anordnung tetraedrischer  $\text{HgS}_4$ -Einheiten mit terminalen (5x),  $\mu_2$ -verbrückenden (2x) und  $\mu_3$ -verbrückenden (1x) Thiolatofunktionen führt (Abb. 37 unten).

$[\text{Hg}_5(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4(\text{SEt})_4]^{2\ominus}$  [134, 136] (Abb. 38) ist die erste gemischt-ligandierte Verbindung in der Reihe der oligomeren  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Thiolate. In diesem Anion ist das tetraedrisch koordinierte zentrale  $\text{Hg}$ -Atom über je ein Schwefelatom der vier Ethandithiolatoliganden mit den restlichen  $\text{Hg}$ -Atomen verknüpft. Die jeweils zweite Thiolatfunktion der  $[\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}]^{2\ominus}$ -Liganden sowie je ein  $[\text{SEt}]^\ominus$ -Ligand ergänzen die Umgebung der vier äußeren  $\text{Hg}$ -Atome zu einem stark von einer trigonalen Symmetrie abweichenden  $\text{HgS}_3$ -Dreieck.

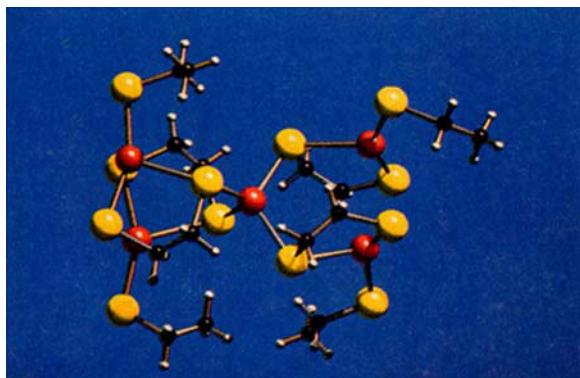


Abb. 38. Struktur von  $[\text{Hg}_5(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4(\text{SEt})_4]^{2\ominus}$  [134, 136].

Die Tendenz der  $\text{Hg}$ -Thiolate zur ligandengesteuerten Assoziation unter Bildung hochpolymerer Aggregate über primäre und/oder sekundäre  $\text{Hg-S}$ -Bindungen ist groß. Wie die Reihe bisher charakterisierter polymerer Phasen zeigt, entwickelt sich hier ein strukturell vielfältiges und praktisch interessantes Gebiet neuer anorganischer polymerer Materialien, die möglicherweise auch Bedeutung als Modelle für  $\text{Hg}$ -reiche Metallothioneine haben können.  $[\text{Hg}(\text{S}/\text{Bu})_2]_n$  [210] bildet eine Kettenstruktur kantenverknüpfter  $\text{HgS}_4$ -Tetraeder analog dem  $\text{SiS}_2$ -Strukturtyp.  $[\{\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3\}^{2\ominus}]_n$  [208],  $[\{\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3\}^{2\ominus}]_n$  [134, 136] und  $[\{\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3\}^{2\ominus}]_n$  [211, 212] bilden eine homologe Reihe, in der sich wiederum der verblüffend starke Ligandenein-

fluß (auch Kationen- und Solvateinfluß) auf Struktur und Eigenschaften zeigt. Im Tris(ethandithiolato)dimercurat(2-) (Abb. 39) liegen eindimensional-unendliche polymere Ketten mit zentrosymmetrischen  $\text{Hg}_2\text{S}_6$ -Untereinheiten vor. Die Untereinheiten, die aus zwei kantenverknüpften  $\text{HgS}_4$ -Tetraedern bestehen, enthalten zwei Ethandithiolatoliganden, während jede Untereinheit mit ihren Nachbarn durch zwei  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ -Ketten verbunden ist.

Der Propandithiolato-Komplex (Abb. 40) hat dagegen einen wabenartigen zweidimensional-polymeren Aufbau mit trigonal-planarer Koordination der  $\text{Hg}$ -Atome, in der als

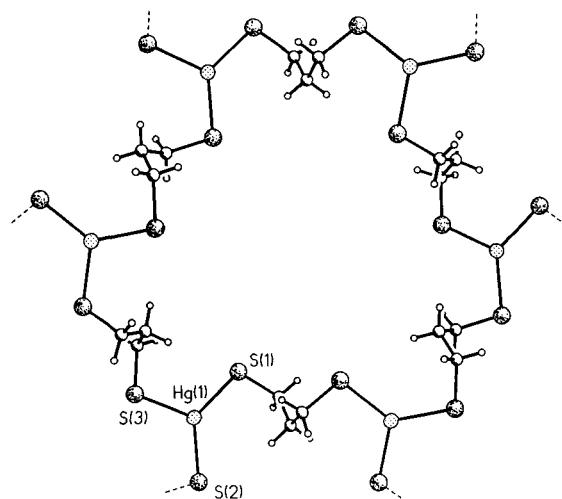


Abb. 40. Ausschnitt aus der polymeren Schichtstruktur des Anions  $[(\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3)^{2\ominus}]_n$  in kristallinem  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3] \cdot 2\text{MeOH}$  [134, 136].

charakteristische Strukturelemente ungewöhnlich große gewellte 36gliedrige  $[-\text{Hg-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}-]_6$ -Metallacyclen auftreten. Die beiden isomeren Butandithiolat-Anionen haben völlig unterschiedliche polymere Strukturen. In kristallinem  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Hg}_2\{\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}\}_3] \cdot 3\text{MeOH}$  (Abb. 41 a) liegt das Anion zweidimensional-polymer mit trigonal-planarer Koordination der  $\text{Hg}$ -Atome vor. Das Schichtengerüst der Polyanionen besteht aus kondensierten gewellten 42gliedrigen  $[-\text{Hg-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}]_6$ -Supermakrocyclen. Kristallines  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{S})_3] \cdot 2\text{MeOH}$  (Abb. 41 b) enthält dagegen  $\text{Hg}_2\text{S}_6$ -Baueinheiten aus zwei kantenverknüpften  $\text{HgS}_4$ -Tetraedern, die über Butandithiolatbrücken mit vier benachbarten Einheiten wiederum zu einem zweidimensionalen Schichtenpolymer verknüpft sind. In den Schichten liegen anellierte viergliedrige  $[-\text{Hg-S-Hg-S-}]$ -Ringe, 14gliedrige  $[-\text{Hg-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}]_2$ -Ringe und 28gliedrige  $[-\text{Hg-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}]_4$ -Ringe vor [211, 212].

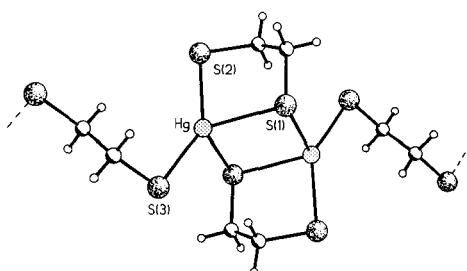


Abb. 39. Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von  $[\{\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3\}^{2\ominus}]_n$  in kristallinem  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$  [208].

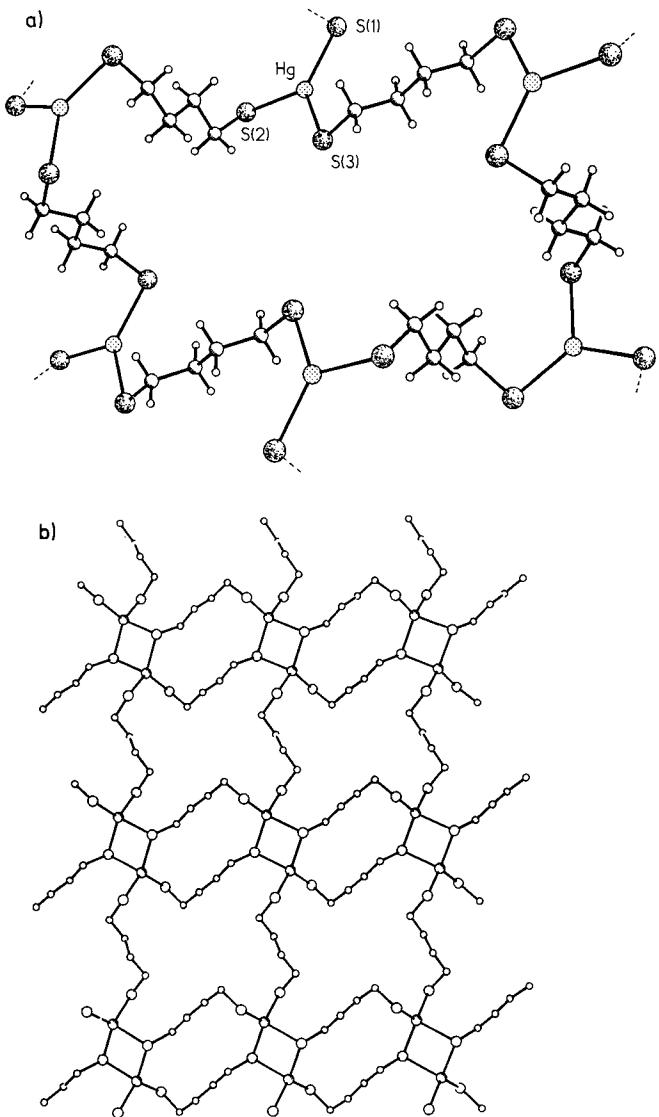


Abb. 41. Ausschnitte aus den polymeren Schichtenstrukturen des Anions  $\left[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3\right]^{2-}$ ; a) in kristallinem  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3] \cdot 3\text{MeOH}$  und b) in kristallinem  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3] \cdot 2\text{MeOH}$  [211, 212].

rativen Chemie ist es sicherlich nötig, in Zukunft mehr Wert auf die Synthese neuer Thiolate der Metalle zu legen, die keine biochemische Relevanz haben, aber auch weiterhin Wege zur Synthese von Käfig- und Clustersystemen noch höherer Nuclearität (etwa mit  $\pi$ -Aczeptoren als Coliganden) zu suchen.

Die Nutzung der Löslichkeit der Thiolatokomplexe in polaren protischen und aprotischen Lösungsmitteln, verbunden mit ihrer thermischen Empfindlichkeit, legt ihre Nutzung als Vorläufermaterialien zur Erzeugung von Chalcogenid- oder Metall-Oberflächenschichten durch Thermo lyse nahe. Diese Anwendung wird für die metallreichen polynuklearen Käfige und die thermisch noch labileren Sele nolato- und Tellurolatokomplexe besonders interessant. Hier ist die Erzeugung von Halbleiterschichten denkbar.

Die sehr wichtigen Redoxeigenschaften der Metall-Schwe fel-Systeme, auf die hier nur kurz eingegangen werden konnte, müssen auch für Systeme mit anderen Metallen, die nicht zu den klassischen Metallen von Redoxenzymen (Eisen und Kupfer) zählen, noch stärker und systematischer erforscht und präparativ genutzt werden. Die überraschende Stabilität

der Clusterkomplexe  $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]^{2-}$  [115] (Abb. 24) und  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_8\text{X}]^{2-}$  [118] (Abb. 21) lässt auch bei anderen Übergangsmetallen ein weites Feld neuer und aufregender Thiolatokomplexe mit Metallen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen und neuer Gemischtvalenz-Komplexe erwarten. Da Gebiet der Hydrogenasen mit Nickel ist noch kaum erforscht und die aktiven Metallzentren noch nicht charakterisiert.

Die Redox-Eigenschaften von schwefelkoordinierten Metalloproteinen sind sicherlich nutzbar für die Entwicklung neuer spezifischer Sensoren. Ein Beispiel ist der erwähnte Biosensor auf der Basis der Hg-MerR-Proteine. Es ist durchaus denkbar, daß ähnliche Sensorsysteme (möglicherweise mit reduzierter Spezifität, aber erhöhter Stabilität) auch mit Thiolat-Modellsystemen hergestellt werden können und damit den analytisch seit langem auf konventionelle Weise genutzten Thiolaten zu einer Renaissance besonderer Art verhelfen.

Weiterhin können sich auch die Anorganiker intensiv an der Weiterentwicklung der therapeutischen (z.B. Au) und diagnostischen Nutzung (z.B.  $^{99m}\text{Tc}$ ) neuer Thiolatokomplexe beteiligen.

*Wir danken allen gegenwärtigen und früheren Mitarbeitern die an den in diesem Beitrag zitierten Arbeiten beteiligt waren für ihren begeisterten und engagierten Einsatz. Frau B. Budd und den Herren Dipl.-Chem. S. Treipel und Dipl.-Chem. D. Volkmer danken wir sehr für ihre Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gilt unser Dank für stets großzügige finanzielle Unterstützung*

Eingegangen am 8. Januar 1991 [A 82]

- [1] J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* 10 (1969) 49.
- [2] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1970) 233; *ibid.* 26 (1979) 301.
- [3] R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* 12 (1970) 295.
- [4] J. Willerm, J. A. Cras, J. J. Steggerda, C. P. Keijzers, *Struct. Bonding (Berlin)* 28 (1976) 83.
- [5] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 22 (1975) 303.
- [6] A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur – Its Significance for Chemistry, in the Geo-, Bio- and CosmospHERE and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [7] R. P. Burns, F. P. McCullough, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 211.
- [8] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 201.
- [9] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
- [10] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [11] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 89.
- [12] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [13] A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323.
- [14] D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, M. Draganjac, M. G. Kanatzidis, C. Illeperuma, *Polyhedron* 5 (1986) 349.
- [15] W. Lovenberg (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Vol. I, II, III, Academic, New York 1973 bzw. 1977, zit. Lit.
- [16] J. R. Lancaster, Jr. (Hrsg.): *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH Weinheim 1988.
- [17] A. Müller, W. Newton (Hrsg.): *Nitrogen Fixation – the Chemical-Biochemical Interface*, Plenum, New York 1983, zit. Lit.
- [18] R. H. Holm, J. A. Ibers in W. Lovenberg (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Vol. III, Academic, New York 1977, S. 205, zit. Lit.
- [19] J. M. Berg, R. H. Holm in T. G. Spiro (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Wiley, New York 1982, S. 1, zit. Lit.
- [20] M. H. Emptage, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, E. Müncck, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 1793.
- [21] B. H. Huynh, J. J. G. Moura, I. Moura, T. G. Kent, J. LeGall, A. V. Xavier, E. Müncck, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 3242.
- [22] H. Beinert, A. J. Thomson, *Arch. Biochem. Biophys.* 222 (1983) 333.
- [23] C. D. Stout, V. Pattabhi, A. H. Robins, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 1797.

- [24] D. Ghosh, W. Furey, Jr., S. O'Donnell, C. D. Stout, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 4185.
- [25] M. K. Johnson, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, J. A. Fee, M. V. Sweeley, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6671.
- [26] M. R. Antonio, B. A. Averill, I. Moura, J. J. G. Moura, W. H. Orme-Johnson, B.-K. Teo, A. V. Xavier, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 6646.
- [27] H. Beinert, M. H. Emptage, J.-L. Dreyer, R. A. Scott, J. E. Hahn, K. O. Hodgson, A. J. Thomson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 393.
- [28] C. D. Stout, *J. Mol. Biol.* 205 (1989) 545.
- [29] C. D. Stout, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 9256.
- [30] G. H. Stout, S. Turley, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 1020.
- [31] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1816.
- [32] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033.
- [33] C. R. Kissinger, E. T. Adman, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. LeGall, *FEBS Lett.* 244 (1989) 447.
- [34] A. H. Robbins, C. D. Stout, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 2328.
- [35] A. H. Robbins, C. D. Stout, *Proteins: Struct. Funct. Genet.* 5 (1989) 289.
- [36] A. E. Martin, B. K. Burgess, C. D. Stout, V. L. Cash, D. R. Dean, G. M. Jensen, P. J. Stephens, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87 (1990) 598.
- [37] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455, zit. Lit.
- [38] G. Christou, M. Sabat, J. A. Ibers, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3518.
- [39] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3905.
- [40] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 565.
- [41] K. S. Hagen, G. Christou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 309.
- [42] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489.
- [43] J. A. Konnert, H. T. Evans, Jr., *Am. Mineral.* 65 (1980) 516.
- [44] W. Bronger, A. Kyas, P. Müller, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 262.
- [45] J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 2429.
- [46] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1032.
- [47] J. G. Reynolds, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3257.
- [48] J. G. Reynolds, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1873.
- [49] G. B. Wong, M. A. Bobrik, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 578.
- [50] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3809.
- [51] A. Müller, N. H. Schladerbeck, E. Krückemeyer, H. Böggé, K. Schmitz, E. Bill, A. X. Trautwein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 570 (1989) 7.
- [52] W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1105.
- [53] S. Han, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2276.
- [54] B. Krebs, G. Henkel in H. W. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439, zit. Lit.
- [55] D. Coucavanis, D. Swenson, P. Stremple, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3392.
- [56] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L11.
- [57] G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 21 (1980) 351.
- [58] M. R. Snow, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 249.
- [59] T. Herskovitz, B. V. DePamphilis, W. O. Gillum, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1426.
- [60] C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 428.
- [61] D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bodini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 936.
- [62] R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 2868.
- [63] R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaaeftymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 84.
- [64] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496.
- [65] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 418.
- [66] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 319; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 323.
- [67] W. Puls, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1987.
- [68] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 634.
- [69] K. Greiwe, *Dissertation*, Universität Münster 1985.
- [70] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 318; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 307.
- [71] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 80 (1983) L31.
- [72] J. J. Girerd, G. C. Papaefthymiou, A. D. Watson, E. Gamp, K. S. Hagen, N. Edelstein, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5941.
- [73] T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2437.
- [74] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3523.
- [75] G. Henkel, W. Simon, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* 186 (1989) 125.
- [76] G. Henkel, A. Wilk, W. Simon, Vortrag auf der Chemiedozententagung 1987.
- [77] M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1402.
- [78] G. Henkel, W. Simon, A. Wilk, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 921.
- [79] P. Barbaro, A. Bencini, I. Bertini, F. Brigandt, S. Midollini, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7238.
- [80] W. Simon, A. Wilk, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1009.
- [81] W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 235.
- [82] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, T. F. Koetzle, P. Coppens, *Proc. Eur. Crystallogr. Meeting* 7 (1982) 223.
- [83] L. Que, Jr., M. A. Bobrik, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4168.
- [84] M. J. Carney, G. C. Papaefthymiou, M. A. Whitener, K. Spartalian, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 346.
- [85] M.-J. Carney, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1497, zit. Lit.
- [86] M. J. Carney, G. C. Papaefthymiou, K. Spartalian, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6084.
- [87] K. S. Hagen, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L17.
- [88] K. S. Hagen, D. W. Stephan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3928.
- [89] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 22 (1982) 618.
- [90] G. Christou, R. H. Holm, M. Sabat, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6269.
- [91] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 23 (1984) 576.
- [92] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744.
- [93] J. F. You, B. S. Snyder, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1067.
- [94] J. F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6589.
- [95] G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1010.
- [96] F. Hardingham, *Dissertation*, Universität Münster 1989.
- [97] I. G. Dance, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 762.
- [98] I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6264.
- [99] P. A. Lindahl, N. Kojima, R. P. Hausinger, J. A. Fox, B. K. Teo, C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3062.
- [100] R. A. Scott, S. A. Wallin, M. Czechowski, D. V. DerVartanian, J. LeGall, H. D. Peck, Jr., I. Moura, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6864.
- [101] S. P. Cramer, W.-H. Pan, M. K. Eidsness, T. Morton, S. W. Ragsdale, D. V. DerVartanian, L. G. Ljungdahl, R. A. Scott, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2477.
- [102] T. Yamamura, H. Miyamae, Y. Katayama, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1985, 269.
- [103] A. D. Watson, C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2820.
- [104] B. S. Snyder, C. P. Rao, R. H. Holm, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 963.
- [105] J. R. Nicholson, G. Christou, J. C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron* 6 (1987) 863.
- [106] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1527.
- [107] W. Tremel, M. Krieger, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3886.
- [108] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5251.
- [109] H. Miyamae, T. Yamamura, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (1988) 606.
- [110] T. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1975.
- [111] R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. A* 1970, 875.
- [112] H. Barrera, J. C. Bayon, J. Suades, C. Germain, J. P. Declerq, *Polyhedron* 3 (1984) 969.
- [113] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briansó, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 39.
- [114] M. Krieger, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.
- [115] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 101 (1989) 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 61.
- [116] I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1201.
- [117] B. K. Koo, E. Block, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397.
- [118] T. Krüger, *Dissertation*, Universität Münster 1991.
- [119] G. Henkel, M. Krieger, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 657.
- [120] K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.* 1988, 823.
- [121] W. Tremel, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3896.
- [122] G. Henkel, K. Greiwe, W. Tremel, Vortrag auf der Chemiedozententagung 1985.
- [123] J. K. Money, J. R. Nicholson, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4072.
- [124] J. H. R. Kägi, A. Schäffer, *Biochemistry* 27 (1988) 8509, zit. Lit.
- [125] K. Lerch, in H. Sigel (Hrsg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 13, Marcel Dekker, New York 1981, S. 299, zit. Lit.
- [126] M. Vašák, J. H. R. Kägi in H. Sigel (Hrsg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 15, Dekker, New York 1983, S. 213, zit. Lit.
- [127] M. Margoshes, B. L. Vallee, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4813; J. H. R. Kägi, B. L. Vallee, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 3460; *ibid.* 236 (1961) 2435; P. Pulido, J. H. R. Kägi, B. L. Vallee, *Biochemistry* 5 (1966) 1768.

- [128] G. N. George, J. Byrd, D. R. Winge, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 8199; K. B. Nielson, C. L. Atkin, D. R. Winge, *ibid.* 260 (1985) 5342.
- [129] C. F. Shaw III, *Comments Inorg. Chem.* 8 (1989) 233.
- [130] D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993.
- [131] I. G. Dance, G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, *Polyhedron* 2 (1983) 1031; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L 41.
- [132] M. Baumgartner, W. Bensch, P. Hug, E. Dubler, *Inorg. Chim. Acta* 136 (1987) 139.
- [133] G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. Saatkamp, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1326.
- [134] P. Betz, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [135] J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1092.
- [136] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [137] M. Baumgartner, H. Schmalzle, E. Dubler, *Polyhedron* 9 (1990) 1155.
- [138] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 103.
- [139] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [140] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.
- [141] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68.
- [142] G. A. Bowmaker, L.-C. Tan, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1443.
- [143] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 24 (1986) 737 (*Chemika Chronika New Series, Special Issue*, August 1986).
- [144] E. Dubler, M. Baumgartner, *Solid State Ionics* 43 (1990) 193.
- [145] R. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 188; *Polyhedron* 7 (1988) 1121.
- [146] Q. Yang, K. Tang, H. Liao, Y. Han, Z. Chen, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1076.
- [147] E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Lu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [148] E. Block, M. Gernon, H. Kang, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1263.
- [149] P. K. Bharadwaj, E. John, C.-L. Xie, D. Zhang, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4541.
- [150] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Angew. Chem.* 99 (1987) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 145.
- [151] K. Saatkamp, *Dissertation*, Universität Münster 1988.
- [152] G. Henkel, K. Saatkamp, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [153] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2276.
- [154] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1488.
- [155] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schneiring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 530 (1985) 79.
- [156] S.-H. Hong, Å. Olin, R. Hesse, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 29 (1975) 583.
- [157] I. G. Dance, *Inorg. Chim. Acta* 25 (1977) L 17.
- [158] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1487.
- [159] S. Åkerström, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 1308; *Ark. Kemi* 24 (1965) 505.
- [160] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3785.
- [161] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1853.
- [162] I. L. Abrahams, I. Bremner, G. P. Diakun, C. D. Garner, S. S. Hasnain, I. Ross, M. Vašák, *Biochem.* J. 236 (1986) 585; T. A. Smith, K. Lerch, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4677.
- [163] J. D. Ottos, I. M. Armitage, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 7094; W. Braun, G. Wagner, E. Wörgötter, M. Vašák, J. H. R. Kägi, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* 187 (1986) 125; A. Arseniev, P. Schultz, E. Wörgötter, W. Braun, G. Wagner, M. Vašák, J. H. R. Kägi, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* 201 (1988) 637.
- [164] W. Furey, A. H. Robbins, L. L. Clancy, D. R. Winge, B. C. Wang, C. D. Stout, *Science* 231 (1986) 704.
- [165] W. Cai, M. J. Stillman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7872.
- [166] C.-W. Wu in I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret, M. Zeppezauer (Hrsg.): *Zinc Enzymes*, Birkhäuser, Boston 1986, S. 563.
- [167] J. M. Berg, *Science* 232 (1986) 485; J. M. Berg in H. Sigel, A. Sigel (Hrsg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 25, Dekker, New York 1989, S. 235, zit. Lit.
- [168] T. Pan, J. E. Coleman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 86 (1989) 3145.
- [169] T. V. O'Halloran in H. Sigel, A. Sigel (Hrsg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 25, Dekker, New York 1989, S. 105, zit. Lit.
- [170] S. P. Watton, J. G. Wright, F. M. MacDonnell, J. W. Bryson, M. Sabat, T. V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2824.
- [171] J. G. Wright, H.-T. Tsang, J. E. Penner-Hahn, T. V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2434.
- [172] L. A. Stocken, *Biochem. J.* 41 (1947) 358; W. T. Longcope, J. A. Luetscher, E. Calkins, D. Grob, S. W. Bush, H. Eisenberg, *J. Clin. Invest.* 25 (1946) 557; A. Gilman, R. P. Allen, F. S. Phillips, E. S. John, *ibid.* 25 (1946) 549.
- [173] H. V. Aposhian, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 23 (1983) 193; L. Magos, *Br. J. Pharmacol.* 6 (1976) 479.
- [174] D. Swenson, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1932.
- [175] E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8762.
- [176] E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1245.
- [177] B. Krebs, W. Puls, G. Henkel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [178] G. A. Bowmaker, I. G. Dance, B. C. Dobson, D. A. Rogers, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 1607.
- [179] I. L. Abrahams, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1577.
- [180] G. Henkel, J. Bremer, W. Tremel, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] J. L. Hencher, M. A. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 17 (1981) 287.
- [182] J. L. Hencher, M. A. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Polyhedron* 4 (1985) 1263.
- [183] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3171.
- [184] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1683.
- [185] A. Choy, D. Craig, I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1246; I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6285.
- [186] P. Strickler, *Chem. Commun.* 1969, 655.
- [187] S. Lacelle, W. C. Stevens, D. M. Kurtz, J. W. Richardson, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 930.
- [188] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4863.
- [189] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165.
- [190] I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4057.
- [191] I. G. Dance, R. G. Garbutt, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1571.
- [192] B. Krebs, K. Wiesmann, unveröffentlichte Ergebnisse; K. Wellmann, *Dissertation*, Universität Münster 1989.
- [193] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* 87 (1975) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 261.
- [194] B. Krebs, H. Diercks, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 518 (1984) 101.
- [195] B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113.
- [196] P. zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne, W. Müller-Warmuth, *Solid State Ionics* 43 (1990) 133.
- [197] G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6435.
- [198] I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3732.
- [199] J. G. Wright, M. J. Natan, F. M. MacDonnell, D. M. Ralston, T. V. O'Halloran, *Prog. Inorg. Chem.* 38 (1990) 323.
- [200] D. C. Bradley, N. R. Kunchur, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 2786.
- [201] E. Block, M. Brito, M. Gernon, D. McGowty, H. Kang, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3172.
- [202] N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6143.
- [203] G. Christou, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* 3 (1984) 1247.
- [204] J. Liesk, P. Schulz, G. Klar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435 (1977) 98; J. Liesk, G. Klar, *ibid.* 435 (1977) 103.
- [205] S. Choudhury, I. G. Dance, P. J. Guerney, A. D. Rae, *Inorg. Chim. Acta* 70 (1983) 227.
- [206] W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros, K. E. Schwarzhans, *Chem. Ber.* 100 (1967) 3944.
- [207] C. R. Lucas, M. E. Peach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 73.
- [208] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1498.
- [209] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* 134 (1987) 195.
- [210] N. R. Kunchur, *Nature (London)* 204 (1964) 468.
- [211] G. Henkel, W. Puls, W. Schmidt, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [212] W. Puls, *Dissertation*, Universität Münster 1990.