

[Ni(NHP_nPr₃)('S₃')], der erste Nickel-Thiolat-Komplex mit Modellcharakter für das Nickel-Cysteinat-Zentrum und die Reaktivität von [NiFe]-Hydrogenasen**

Dieter Sellmann,* Franz Geipel und Matthias Moll

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Hydrogenasen katalysieren die Reaktion nach Gleichung (1a) und nehmen dadurch eine zentrale Rolle im natürlichen Wasserstoff- und Energie-Metabolismus ein. Charakteristisch für die H₂-Aktivierung durch Hydrogenasen ist die heterolytische Spaltung von H₂ nach Gleichung (1b). Sie wird durch den H₂/D⁺-Austausch nach Gleichung (1c) bewiesen und dient als Testreaktion für Hydrogenase-Aktivität.^[1]



Die Molekülstrukturen einer [NiFe]^[2] und jüngst auch einer [FeFe]-Hydrogenase^[3] wurden röntgenographisch ermittelt. Die Mechanismen der Reaktionen (1a)–(1c) werden jedoch weiterhin kontrovers diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die Rolle und die Oxidationsstufen der Metalle in den aktiven Zentren.^[4] Abbildung 1 zeigt schematisch die

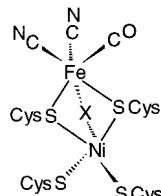


Abbildung 1. Schematische Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase von *D. Gigas* im oxidierten Zustand ($X = \text{O}^{2-}$, OH^- , H_2O ^[2a]).

Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase von *D. Gigas* im oxidierten (inaktiven) Zustand.

Seit der Entdeckung von Ni als essentiallem Metall in [NiFe]-Hydrogenasen^[5] hat die Nickel-Schwefel-Einheit dieses Zentrums besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Redox-Titrationen, EPR-, IR- und EXAFS-Ergebnisse wiesen darauf hin, dass dort die H₂-Aktivierung erfolgt. Die Redoxprozesse von [NiFe]-Hydrogenasen wurden entweder als Ni- oder als [Ni-Thiolat]-zentrierte Reaktionen interpretiert. Dabei sollten Oxidationsstufen von Ni^{III} bis Ni^{0[1]} oder [Ni-Thiyl]-Spezies als Intermediate auftreten.^[6] Alternativ wurde postuliert, dass die Redoxreaktionen am Fe-Atom

ablaufen, das elektronisch mit Nickel in der Oxidationsstufe Ni^I gekoppelt ist.^[4a, 7]

Nickelkomplexe mit Hydrogenase-Aktivität sind extrem selten. Die Katalyse eines H₂/D⁺-Austausches konnte bisher nur mit dem Thiosemicarbazon-Komplex [NiL₂]Cl₂ ($L = o$ -C₆H₄(OH)-CH=N-NHCSNH₂) beobachtet werden.^[8] Modellkomplexe mit Nickel-Thiolat-Gerüsten und Katalyseaktivität für die H₂-Heterolyse sind trotz intensiver Suche unbekannt geblieben.^[9] Solche Komplexe könnten die wichtige Frage klären, welche Bedingungen für eine heterolytische H₂-Aktivierung erfüllt sein müssen.

Antworten auf diese Frage lieferten die Reaktionen von [Ni(NHP_nPr₃)('S₃')] **1a** [$'\text{S}_3'^{2-} = \text{Bis}(2\text{-sulfanylphenyl})\text{sulfid}(2-)$]^[10]. Der Komplex **1a** ist in Lösung und im festen Zustand diamagnetisch, enthält ein vierfach koordiniertes Ni^{II}-Zentrum, das von einem N-, einem Thioether- und zwei Thiolat-Donoren umgeben ist, und weist eine stark abgeflachte tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Abbildung 2 zeigt die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Molekülstruktur von **1a**.^[10]

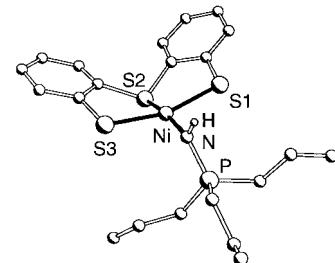


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1a** (ohne C-gebundene H-Atome).

Bei der Umsetzung von **1a** mit D₂ unter leicht erhöhtem Druck (10 bar) bildeten sich der DNP_nPr₃-Komplex **1b** und HD [Gl. (2)].



Die Reaktion ist langsam und ließ sich ¹H- sowie ²H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Das ²H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (CH₂Cl₂) wies nach 96 h das ND-Signal für **1b** bei $\delta = -1.85$ auf. Bei der Verfolgung der Reaktion (2) mit 30 bar D₂ in einem Hochdruck-NMR-Rohr war es möglich, auch das zweite Produkt, HD, anhand seines 1:1:1-Triplets im ¹H-NMR-Spektrum nachzuweisen (Abbildung 3).

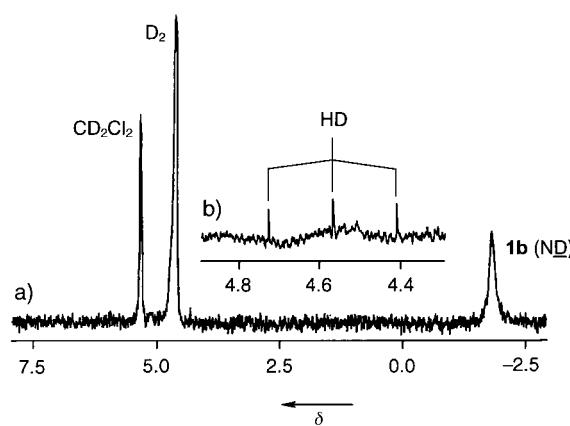


Abbildung 3. a) ²H-NMR-Spektrum einer CH₂Cl₂-Lösung von **1a** nach 96 h unter 10 bar D₂, aufgenommen bei Normaldruck. b) HD-Bereich des ¹H-NMR-Spektrums der CD₂Cl₂-Reaktionslösung aus der Umsetzung von **1a** mit 30 bar D₂ nach 96 h.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. F. Geipel, Dr. M. Moll
Institut für Anorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-8527-367
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 141. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 140. Mitteilung: Lit. [10].

Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile lieferte festes **1b**. Sein IR-Spektrum (KBr) wies eine $\nu(\text{ND})$ -Bande bei 2427 cm^{-1} auf, die durch den Vergleich mit der $\nu(\text{NH})$ -Bande von **1a** bei 3273 cm^{-1} zugeordnet werden konnte ($\tilde{\nu}(\text{NH})$: $\tilde{\nu}(\text{ND}) = 1.35$).

Das NH-Proton von **1a** ist schwach acide. Dies ließ sich durch den H^+/D^+ -Austausch nach Gleichung (3) nachweisen.

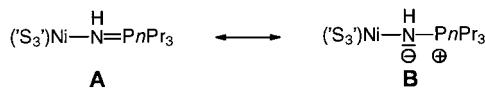


Vorläufige Versuche ergaben, dass die homologen $[\text{M}(\text{NHPnPr}_3)(\text{'S}_3')]\text{-Komplexe}$ mit $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$, Pt^{II} entsprechend den Gleichungen (2) und (3) reagieren, jedoch katalytisch aktiver sind und kürzere Reaktionszeiten erfordern.

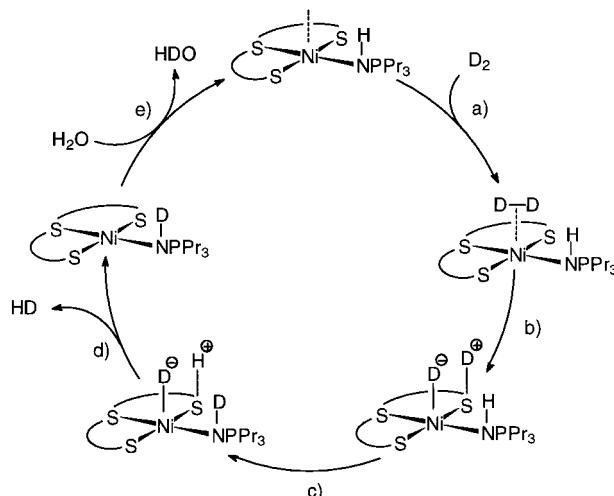
Die Gleichungen (2) und (3) zeigen, dass **1a** seine NH-Protonen mit D_2 und anschließend mit H^+ (oder D^+) austauscht. Ersatz von D_2 durch H_2 und die Kombination der Gleichungen (2) und (3) ergeben Gleichung (4). Gleichung (4) beweist, dass **1a** die Hydrogenase-Reaktion (1c) und die heterolytische Spaltung von H_2 (D_2) katalysiert.



Der Komplex **1a** enthält ein vierfach koordiniertes Ni^{II} -Zentrum, das potentiell ein oder zwei weitere Liganden anlagern kann. Er verfügt außerdem durch die freien Elektronenpaare an den Thiolat-Donoren über zwei „eingebaute“ Brønsted-Basen. Eine dritte eingegebene Brønsted-Base ist potentiell der N-Donor des HNPPnPr_3 -Liganden, wenn dieser die Phosphoniumimid-Struktur **B** aufweist.^[10]



Diese Überlegungen, gestützt durch frühere Ergebnisse zur H_2 -Aktivierung durch Übergangsmetall-Thiolat-Zentren,^[11] legen für die durch **1a** katalysierte D_2 -Heterolyse den Mechanismus nach Schema 1 nahe. D_2 lagert sich an das



Schema 1. Mechanismus des $[\text{Ni}(\text{NHPnPr}_3)(\text{'S}_3')]\text{-katalysierten D}_2/\text{H}^+$ -Austausches nach Gleichung (1c).

Nickelzentrum an (Schritt a) und wird durch den konzentrierten Angriff des Lewis-sauren Ni^{II} -Zentrums und des Brønsted-basischen Thiolat-Donors heterolyisiert (Schritt b). Das resultierende acide Thiol-Deuteron tauscht mit dem aciden Phosphoranimin-Proton aus (Schritt c). Das Thiol-Proton und der Nickel-Deuterid-Ligand geben HD (Schritt d), in Umkehrung der Schritte a und b). Der zurückbleibende DNPnPr_3 -Komplex **1b** kann mit H_2O austauschen, um den Start-Katalysator **1a** zurückzubilden (Schritt e).

Die hier berichteten Ergebnisse erlauben eine Reihe von Schlussfolgerungen.

- 1) Der Nachweis *beider* Reaktionsprodukte **1b** und HD ermöglichte den zweifelsfreien Nachweis der D_2 -Heterolyse durch den Komplex **1a**. Der HNPPnPr_3 -Ligand von **1a** wird dadurch zu einer wichtigen Sonde für den Reaktionsmechanismus. Außerdem lassen sich H_2/D_2 -Austauschreaktionen ausschließen, die durch Metallspuren, Reaktionsgefäßwände etc. homolytisch katalysiert werden.
- 2) Die durch Hydrogenasen katalysierte H_2 -Heterolyse kann an einem vierfach Cysteinat-koordinierten Ni^{II} -Zentrum erfolgen und erfordert *keine* $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ -Reduktion. Erforderlich ist nur die Entfernung des X-Liganden (O^{2-} , OH^- oder H_2O), bei der (reduktiven) Umwandlung der inaktiven oxidierten Form in die aktive Form.
- 3) Die $[\text{NiS}_4]$ -Geometrie in Abbildung 1 ist weder tetraedrisch noch planar, sondern stark verzerrt. Ähnliches gilt für die $[\text{NiNS}_3]$ -Geometrie von **1a**. Die Symmetrie von Komplexen mit vierfach koordiniertem Ni^{II} -Zentrum beeinflusst aber stark die relativen Energien der Nickel-Acceptor- und -Donor-Orbitale, die mit den σ - und σ^* -Orbitalen von H_2 wechselwirken müssen.^[12] Die Verzerrung des $[\text{NiS}_4]$ - und des $[\text{NiNS}_3]$ -Gerüstes in $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenasen bzw. **1a** könnte daher die Wechselwirkung der Ni-Zentren mit H_2 begünstigen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss durchgeführt.

D_2/HN -Austausch von **1a** mit D_2 und Nachweis von **1b**: Eine rotviolette CH_2Cl_2 -Lösung (2.0 mL) von **1a** (45 mg, 0.1 mmol) wurde in einem NMR-Rohr in einem Autoklaven mit D_2 (10 bar) umgesetzt und nach 48 h sowie 96 h ^2H -NMR-spektroskopisch bei Normaldruck vermessen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der rotviolette Rückstand wurde IR-spektroskopisch als **1b** identifiziert.

D_2/HN -Austausch von **1a** mit D_2 und Nachweis von HD: Die Umsetzung von **1a** mit D_2 bei 30 bar wurde in CD_2Cl_2 in einem Hochdruck-NMR-Rohr der Firma Wilmad (528-PV-1, Innendurchmesser 2.2 mm) durchgeführt und ^1H -NMR-spektroskopisch nach 48 h sowie 96 h untersucht.

D^+/HN -Austausch von **1a** mit D_2O und Nachweis von **1b**: Eine gesättigte CD_2Cl_2 -Lösung von **1a** wurde mit D_2O in 50-fachen Überschuss versetzt und ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Für den IR-spektroskopischen Nachweis der $\nu(\text{ND})$ -Bande wurde **1b** aus der NMR-Probe mit *n*-Hexan ausgefällt und isoliert.

1a: ^1H -NMR (269.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.50$ (d, 2H; C_6H_4), 7.28 (d, 2H; C_6H_4), 7.06 (m, 2H; C_6H_4), 6.92 (m, 2H; C_6H_4), 1.94 (m, 6H; PCH_2), 1.69 (m, 6H; CH_2), 1.05 (t, 9H, CH_3), -1.85 (s, br., 1H; NH); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3273 \text{ cm}^{-1}$. **1b:** ^2H -NMR (61.25 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -1.85$ (s, br., 1D, ND); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{ND}) = 2427 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 11. August 1999 [Z13862]

- [1] a) S. P. Albracht, *Biochem. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204; b) A. F. Kolodziej, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 493–598; c) M. W. W. Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145; d) R. Cammack, V. M. Fernandez, K. Schneider in *Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, Weinheim, **1988**, S. 167–190; e) R. Cammack in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 189–226.
- [2] a) A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587; b) M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1307–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1193–1196; c) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989–12996.
- [3] a) J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, *282*, 1853–1858; b) Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13–23.
- [4] a) J. C. Fontecilla-Camps, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *91*, 1–29; b) M. Frey, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *90*, 97–126; c) M. J. Maroney, G. Davidson, C. B. Allan, J. Figlar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *92*, 2–65.
- [5] E. G. Graf, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1981**, *136*, 165–169.
- [6] M. J. Maroney, M. A. Pressler, S. A. Mirza, J. P. Whitehead, R. J. Gurbel, B. M. Hoffmann, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, *246*, 21–60.
- [7] a) A. L. de Lacey, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7181–7189; b) C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Dahrensborg, M. Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10103–10114.
- [8] M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 205–207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193–195.
- [9] a) M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421–2481; b) D. Sellmann, S. Fünfgelder, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4772–4778; c) H. J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734–742; d) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3218–3220; e) C. A. Grappenhau, M. Y. Dahrensborg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451–459; f) M. Kumar, G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8323–8325; g) S. A. Mirza, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1992–1995; h) G. Musie, P. J. Farmer, T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2176–2183; i) G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5053–5055; j) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1996**, 777–778; k) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1997**, 979–980; l) C.-H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2551–2553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2390–2392; m) D. K. Mills, Y. M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421–1423; n) E. Bouwman, R. K. Henderson, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 217–219; o) Th. L. James, L. Cai, M. C. Muetterties, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4148–4161.
- [10] D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] a) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2071–2080; b) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3982–3988; c) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460–469.
- [12] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo in *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 295–309.

Doppelt meso- β -verknüpfte Diporphyrine durch Oxidation von 5,10,15-Triaryl-substituierten Ni^{II}- und Pd^{II}-Porphyrinen**

Akihiko Tsuda, Aiko Nakano, Hiroyuki Furuta, Hideki Yamochi und Atsuhiro Osuka*

In den letzten Jahren erfuhr die Synthese kovalent verknüpfter Multiporphyrine einen beträchtlichen Aufschwung. Diese Verbindungen sind interessant wegen ihrer einzigartigen photoelektronischen Eigenschaften, ihrer möglichen Anwendungen als Mimetika der lichtsammelnden Systeme der Photosynthese sowie als Struktureinheiten für die Übertragung von Elektronenenergie in molekularen Drähten.^[1] Dabei sind anellierte Oligoporphyrine mit einem ausgedehnten gemeinsamen π -Elektronensystem wegen ihrer bemerkenswerten rotverschobenen Absorptionsbanden und der deutlich erhöhten Elektronenbeweglichkeit, die für molekulare Drähte günstig ist, von besonderem Interesse.^[2, 3] Tatsächlich weisen mehrere anellierte Diporphyrine und Oligoporphyrine erheblich rotverschobene Soret-Banden und intensive Q-Banden auf,^[2, 3] was auf das vielversprechende Potential anellierter Oligoporphyrine hinweist. Wir berichten hier über eine leicht durchzuführende Synthese von weiteren anellierten Diporphyrinen mit zwei direkten meso- β -Verknüpfungen.

Vor kurzem fanden wir, dass die Ein-Elektronen-Oxidation von 5,15-Diaryl-substituierten Metalloporphyrinen, die in den meso-Positionen keine sterisch anspruchsvollen Liganden tragen, zu direkt verknüpften Porphyrindimeren führt. Ausgehend von dem Zn^{II}-Komplex wurde durch Oxidation mit einem Ag^I-Salz sowie durch elektrochemische Oxidation ein meso-meso-verknüpftes Diporphyrin erhalten,^[4, 5] während die elektrochemische Oxidation des Ni^{II}- und des Pd^{II}-Komplexes jeweils zum meso- β -verknüpften Diporphyrin führte.^[6] In Anbetracht des Reaktionsmechanismus, der die Reaktion eines Radikalations mit einem neutralen Metalloporphyrin beinhaltet, kann die unterschiedliche Regioselektivität mit einem Unterschied der HOMOs des Zn^{II}-Porphyrs einerseits und des Ni^{II}- sowie des Pd^{II}-Porphyrs andererseits erklärt werden. Wahrscheinlich ist bei ersterem das A_{2u}-HOMO bevorzugt, das eine große Elektronendichte an den meso-Kohlenstoffatomen aufweist, bei letzteren dagegen

[*] Prof. A. Osuka, A. Tsuda, A. Nakano, Prof. H. Furuta, Prof. H. Yamochi
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606–8502 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant-in-Aids for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport sowie von der Japan Science and Technology Corporation (JST; Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST)) gefördert. A.T. dankt dem JSPS für ein Research Fellowship for Young Scientists. Wir danken Prof. G. Saito und Herrn T. Aoki für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Einkristall-Röntgenstrukturdaten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.