

Ein Thiolato-Zink-Komplex mit einem Zn_4O_4 -Bicyclooctan-Gerüst

Astrid Schneider und Heinrich Vahrenkamp*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 2001.

Ad memoriam Egon Wiberg

Inhaltsübersicht. Aus der Reaktion von Diethylzink mit 2,4,6-Trisopropylthiophenol (HSR^*) und N-Methyl-2-hydroxymethyl-imidazol ($ImCH_2OH$) in Methanol resultiert der Komplex $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$ mit terminalen SR^* -

und verbrückenden $ImCH_2O$ - und MeO -Liganden. Die Struktur seines Zn_4O_4 -Gerüsts ist die eines Bicyclo[2.2.2]octans mit Zn und O an den beiden Spitzen.

A Thiolate-Zinc Complex with a Zn_4O_4 Bicyclooctane Framework

Abstract. The reaction of diethyl zinc with 2,4,6-trisopropyl thiophenol (HSR^*) and N-methyl-2-hydroxymethyl imidazole ($ImCH_2OH$) in methanol yields the complex $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$ with terminal SR^* and bridging $ImCH_2O$ and MeO ligands. The structure of its Zn_4O_4 framework is

that of a bicyclo[2.2.2]octane with Zn and O at the two apices.

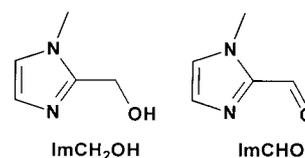
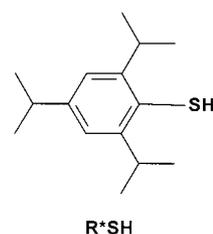
Keywords: Zinc; Thiolate complexes; Alkoxide complexes; Crystal structure

1 Einleitung

Das Zinkenzym Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase enthält das Zinkatom im aktiven Zentrum in einer ZnS_2NO -Koordination, wobei S_2 und N die Aminosäuren Cystein und Histidin und O das Substrat (Alkohol, Alkoxid, Aldehyd) repräsentieren [1]. Die Nachbildung von Struktur und Funktion dieses Enzyms in Form von Zinkkomplexen hat bis heute nicht die Probleme bewältigt, die daraus resultieren, daß die ZnS_2 - und ZnO -Einheiten (Zink-thiolate, Zink-alkoxide) zur Oligomerisierung neigen und daß Alkohole und Aldehyde schlechte Liganden sind [2]. Wie andere Arbeitsgruppen [3, 4] haben auch wir [5] zur Bewältigung dieser Probleme zu zwei Maßnahmen gegriffen: der Verminderung der Oligomerisierungstendenz durch großvolumige Substituenten am Schwefelatom und der Ausnutzung des Chelateffekts zur Stabilisierung der Zink-Alkohol- und der Zink-Aldehyd-Koordination. In einigen Fällen machte dies die ersten einkernigen Zinkkomplexe mit dem „richtigen“ Ligandensatz in einer ZnS_2NO -Koordination zugänglich [5]. Doch Fehlschläge in Form von falschen Koordinationsmustern waren genauso häufig. So produzierten wir diverse Mehrkernkomplexe von vorteilhaft chelatisierenden Amin-Thiolaten [6–8], und auch die

vorteilhafte Positionierung von Aldehyd- und Alkohol-Funktionen in N,O-Chelatliganden konnte oft nicht deren Koordination an das Metallatom erzwingen [5, 9, 10].

Die vorliegende Arbeit resultierte aus unseren Versuchen, hier durch Variation der Zink-Ligand-Kombinationen weiterzukommen. Als Thiolatligand wurde das sehr sperrige 2,4,6-Trisopropylthiophenolat (SR^*) eingesetzt. Als chelatisierende Alkohol- bzw. Aldehyd-Liganden wählten wir in Form von $ImCH_2OH$ und $ImCHO$ solche, die Imidazol-Stickstoffatome als zusätzliche Donoren anbieten. Als Imidazol-Abkömmlinge sind sie sehr elektronenreich und sollten deshalb auch an ihren Alkohol- und Aldehyd-Funktionen brauchbare Donorqualitäten besitzen. Es war beabsichtigt, Zinkkomplexe mit tetraedrischer Koordination der Zusammensetzung $(R^*S)_2Zn(ImCH_2OH)$ bzw. $(R^*S)_2Zn(ImCHO)$ zu erhalten.



* Prof. Dr. H. Vahrenkamp
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstr. 21
D-79104 Freiburg, Germany
e-mail: vahrenka@uni-freiburg.de

2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der gewünschten Zinkkomplexe konnte nicht von hydratisierten Zinksalzen ausgegangen werden, denn das Wassermolekül ist ein besserer Ligand für das Zinkatom als eine Alkohol- oder Aldehydfunktion. Wir wählten als Ausgangsverbindung Diethylzink, durch dessen Alkohololyse und Thiolyse in unpolaren Medien wir schon früher Thiolato-Alkoxo-Zinkkomplexe gewonnen hatten [5, 11].

Die Thiolyse von Diethylzink in Gegenwart von ImCHO und ImCH₂OH gelang auch hier. Mit dem Aldehyd ImCHO konnten jedoch keine einheitlichen Produkte erhalten werden. Zwar deuten die Spektren auf die gewünschte Zusammensetzung (R^{*}S)₂Zn-(ImCHO) hin. Die im Vergleich zum freien Aldehyd ImCHO praktisch unverschobene IR-Bande der Carbonylfunktion (1688 cm⁻¹) deutet aber an, daß nur das Imidazol-Stickstoffatom als Donor fungiert. Zusammen mit der Schwerlöslichkeit der Produkte weist dies darauf hin, daß ein Polymer mit verbrückenden Thiolatgruppen vorliegt, mithin das Zink sich in einer ZnS₃N-Koordination befindet.

Die Umsetzung von Diethylzink mit R^{*}SH und ImCH₂OH in Methanol/Tetrahydrofuran führte dagegen zu einem kristallinen Produkt. Dessen Zusammensetzung als der Vierkernkomplex Zn₄(SR^{*})₄(ImCH₂O)₃(OMe) ergab sich erst aus der Strukturanalyse. In dem Komplex sind, wie erhofft, Thiolatliganden und chelatisierende ImCH₂O-Liganden an die Zinkionen gebunden, dies jedoch in einer Molekülform und mit Koordinationsmustern des Zinks, die

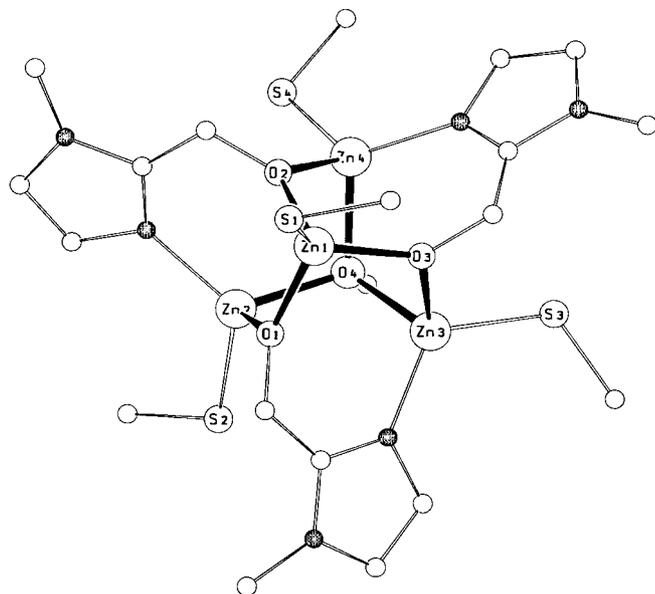


Abb. 1 Molekülstruktur von Zn₄(SR^{*})₄(ImCH₂O)₃(OMe). N-Atome geschwärzt, 2,4,6-Triisopropylphenylsubstituenten an den Schwefelatomen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

keinerlei Beziehung zu der Situation im Alkoholdehydrogenase-Enzym haben. Wir hatten schon früher vierkernige Zinkkomplexe mit Thiolat- und vom Pyridin abgeleiteten Alkoxid-Liganden gewonnen [5]; deren Zusammensetzung und Molekülform haben aber keine Beziehung zu dem hier beschriebenen Komplex.

Anstelle des nicht gegebenen biologischen Bezugs macht die Molekülstruktur den Reiz des neuen Komplexes aus. Abbildung 1 hebt das Molekülgerüst hervor und macht durch die Blickrichtung auf die dreizählige Molekülsymmetrie aufmerksam, die nur durch die Orientierung des Thiolatliganden an Zn1 nennenswert gestört wird. Erstaunlicherweise sind alle vier Thiolatliganden terminal, während alle vier Alkoxidliganden Brückenpositionen einnehmen. Die chelatisierenden ImCH₂O-Gruppen stellen μ_2 -verbrückende O-Atome zur Verfügung, der aus dem Lösungsmittel stammende Methoxidligand ist μ_3 -verbrückend. Alle Zn-S-, Zn-N- und Zn-O-Abstände (vgl. Tab. 1) liegen im üblichen Bereich und bestätigen die dreizählige Molekülsymmetrie. Typischerweise sind die Zn-O-Abstände für das μ_3 -Methoxid ca. 0.1 Å länger als die für die μ_2 -verbrückenden ImCH₂O-Liganden.

Entsprechend der dreizähligen Symmetrie des Zn₄-Komplexes ist auch die Koordination der Zinkatome verschieden. Das apicale Zn1 befindet sich in einer stark verzerrt tetraedrischen ZnSO₃-Koordination mit großen S-Zn-O- und kleinen O-Zn-O-Winkeln. Das ZnSO₃-Koordinationmuster ist unseres Wissens bis jetzt nicht beschrieben worden. Die drei anderen Zinkatome haben eine ZnSNO₂-Ligandenumgebung. Deren Abweichung von der Tetraedersymmetrie wird erneut durch die kleinen O-Zn-O-Winkel am stärksten verdeutlicht. Auch das ZnSNO₂-Koordinationmuster ist ungewöhnlich. Unseres Wissens ist es bisher erst von uns in Form mehrkerniger Komplexe mit ähnlichen chelatisierenden Alkoxidliganden beschrieben worden [5]. Die Fähigkeit dieses N,O-Ligandentyps zur Unterstützung der Selbstorganisation von oligonuclearen Zinkkomplexen konnten wir auch

Tabelle 1 Bindungslängen/Å und Winkel/° im Molekülgerüst von Zn₄(SR^{*})₄(ImCH₂O)₃(OMe)

Zn1-S1	2.231(3)	S1-Zn1-O1	126.2(2)
Zn1-O1	1.981(6)	S1-Zn1-O2	118.9(2)
Zn1-O2	1.976(6)	S1-Zn1-O3	126.0(2)
Zn1-O3	1.951(6)	O1-Zn1-O2	91.2(3)
Zn2-S2	2.280(3)	O1-Zn1-O3	92.6(3)
Zn2-O1	1.973(6)	O2-Zn1-O3	92.5(3)
Zn2-O4	2.051(6)	Zn1-O1-Zn2	115.2(3)
Zn2-N4	2.016(8)	Zn1-O3-Zn3	116.2(3)
Zn3-S3	2.277(3)	Zn1-O2-Zn4	116.8(3)
Zn3-O3	1.973(6)	O1-Zn2-O4	94.2(2)
Zn3-O4	2.065(6)	O3-Zn3-O4	92.4(2)
Zn3-N2	1.986(8)	O2-Zn4-O4	92.3(3)
Zn4-S4	2.272(3)	Zn2-O4-Zn3	106.0(3)
Zn4-O2	1.957(6)	Zn2-O4-Zn4	104.8(3)
Zn4-O4	2.064(6)	Zn3-O4-Zn4	108.8(3)
Zn4-N6	1.989(8)		

schon für einen Fall mit 7 Zinkatomen demonstrieren [12].

Der Zn_4O_4 -Kern des Komplexes hat die Struktur eines Bicyclo[2.2.2]octans. Ein solches Gerüst aus Metall- und Sauerstoffatomen ist unseres Wissens bisher unbekannt. Gibt man für eine Recherche im Cambridge Crystallographic Data File als Suchkriterium eine OZn_3 -Einheit ein, so findet man 45 Mehrkernkomplexe, von denen sich die meisten von den wohlbekannteren $[RZn-OR']_4$ -Kubantypen und den OZn_4L_6 -Typen mit der Struktur des basischen Berylliumacetats ableiten [13]. Gibt man die ganze Zn_4O_4 -Bicyclooctanstruktur als Suchkriterium ein, stößt man auf die $[RZn-OR']_4$ -Kubane. Dies macht auf die Verwandtschaft der beiden Strukturtypen aufmerksam, die in Abb. 2 verdeutlicht ist: das Gerüst des Komplexes $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$ läßt sich von einem Zn_4O_4 -Kuban ableiten, bei dem drei $Zn-O$ -Bindungen geöffnet sind. Seine sechs $O-Zn-O$ -Winkel liegen alle knapp über 90° , und die $Zn-O-Zn$ -Winkel an der μ_3 -OMe-Gruppe sind ca. 10° kleiner als die an den μ_2 -OR-Gruppen. Ganz ähnlich ist die Situation in dem einfachen Alkoxidkomplex $[MeZn-O-tBu]_4$ [14], der für den Vergleich in Abb. 2 herangezogen wurde. Seine $O-Zn-O$ -Winkel liegen mit durchschnittlich 83° deutlich unter 90° , seine $Zn-O-Zn$ -Winkel mit durchschnittlich 96° nahe bei denen im hier beschriebenen Komplex. Die geometrischen Vorgaben des Kubans wie die des Bicyclooctans lassen für die Zinkatome darin nur stark verzerrte tetraedrische Koordinationen zu.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit der Verwendung von $ImCH_2OH$ ein weiterer chelatisierender Alkoxidligand gefunden wurde, der sich von einem Stickstoff-Heterocyclus ableitet und der die Verknüpfung mehrerer Zinkatome unterstützt. Das neue und ungewöhnliche Zn_4O_4 -Bicyclooctangerüst des aus $ImCH_2OH$ entstehenden Komplexes $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$ entspricht mit seiner dreizähligen Symmetrie dem Vorhandensein von drei $ImCH_2O$ -Liganden. Seine Verwandtschaft zum Zn_4O_4 -Kubangerüst ist in seinen $O-Zn-O$ -Bindungswinkeln vorgeprägt und läßt sich durch Gegenüberstellung mit den $[RZn-OR']_4$ -Komplexen eindrucksvoll visualisieren.

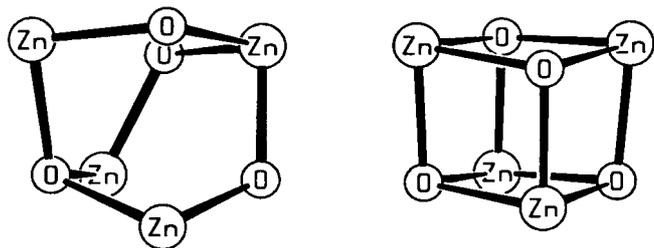


Abb. 2 Vergleich der Zn_4O_4 -Molekülgerüste von $[MeZn-O-tBu]_4$ (rechts) und $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$ (links).

3 Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. 2,4,6-Triisopropylthiophenol [15] und N-methyl-2-hydroxymethylimidazol [16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Diethylzink war käuflich erworben, NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Avance 200-Gerät aufgenommen.

Darstellung von $Zn_4(SR^*)_4(ImCH_2O)_3(OMe)$

179 mg (1.6 mmol) N-Methyl-2-hydroxymethylimidazol und 755 mg (3.19 mmol) 2,4,6-Triisopropylthiophenol wurden in 50 ml einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol (1:1) gelöst. 1.6 ml (1.6 mmol) einer 1M-Lösung von Diethylzink in Hexan wurden langsam zugegeben. Die Lösung trübte sich ein. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. war ein farblos Niederschlag entstanden. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Durch Übersichten dieser Lösung mit Hexan wurden 210 mg (33% bezogen auf Zink) des Komplexes in Form von farblosen Kristallen vom Schmp. $238^\circ C$ erhalten, die im Vakuum vom kokristallisierten Lösungsmittel befreit wurden.

Elementaranalyse: $C_{76}H_{116}N_6O_4S_4Zn_4$ (1567.6); C 58.23 (ber. 57.74); H 7.46 (7.67); N 5.36 (5.27); S 8.18 (7.98); Zn 16.69 (16.57)%.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.76-1.20$ [m, 72H, $CH_3(i-Pr)$], 2.74 [m, 4H, $CH(i-Pr)$], 3.27 [3H, OCH_3], 3.40 [m, 9H, NCH_3], 3.99 [m, 4H, $CH(i-Pr)$], 4.37 [m, 4H, $CH(iPr)$], 4.86 [br, 6H, CH_2], 6.77 [m, 6H, Im], 6.92 [s, 4H, Ph], 6.99 [s, 4H, Ph].

Strukturanalyse

Die Kristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten. Der Datensatz wurde bei Raumtemperatur auf einem Bruker Smart CCD-Diffraktometer mit $Mo-K\alpha$ -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direktmethoden gelöst und anisotrop verfeinert (SHELX-Programme) [17]. Während die

Tabelle 2 Kristallographische Details

Summenformel	$C_{76}H_{116}N_6O_4S_4Zn_4 \cdot 2 CH_2Cl_2$
Molmasse	1737.32
Kristallgröße/mm	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$
Raumgruppe	P1
Z	2
a/Å	15.293(3)
b/Å	17.453(4)
c/Å	18.894(4)
$\alpha/^\circ$	74.24(3)
$\beta/^\circ$	71.44(3)
$\gamma/^\circ$	73.15(3)
V/Å ³	4485.2(2)
$d_{ber.}/gcm^{-3}$	1.29
$\mu(Mo-K\alpha)/mm^{-1}$	1.32
hkl-Bereich	h: -20 bis 20 k: -23 bis 22 l: -25 bis 25
gem. Reflexe	41347
unabh. Reflexe	21133
beob. Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6487
Parameter	901
verfeinerte Refl.	21133
R_1 (beob. Refl.)	0.091
wR_2 (alle Refl.)	0.323
Restelektronendichte/ $e/\text{Å}^3$	+1.4
	-1.1

Atome nahe dem Zn_4O_4 -Kern in ihrer Lage gut definiert sind, nehmen nach außen die Thermalparameter stark zu, und bei den Isopropylgruppen und den Solvensmolekülen liegt Fehlordnung vor. Bedingt dadurch ist der R-Wert ungewöhnlich hoch. Abbildungen wurden mit SCHAKAL [18] erstellt. Tab. 2 gibt die kristallographischen Daten wieder.

Die Kristalldaten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als Supplementary Publication Nr. CCDC 158031 hinterlegt. Kopien dieser Daten sind auf Antrag zu erhalten bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret, M. Zeppezauer (Hrsg.), *Zinc Enzymes*, Birkhäuser, Boston **1986**.
- [2] vgl. C. Sudbrake, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 857.
- [3] C. Kimblin, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5680.
- [4] M. Bochmann, G. C. Bwembya, R. Grinter, A. K. Powell, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, M. A. Mazid, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2290.
- [5] B. Müller, A. Schneider, M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1900.
- [6] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 213.
- [7] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3285.
- [8] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 308, 97.
- [9] B. Müller, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 137.
- [10] R. Walz, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 139.
- [11] A. Trösch, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 827.
- [12] M. Tesmer, B. Müller, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 721.
- [13] The Cambridge Crystallographic Data Centre, Data File, Release October 2000.
- [14] W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, J. Behm, M. Denk, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C33.
- [15] P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1533.
- [16] H. J. J. Loozen, E. F. Godefroi, J. S. M. M. Besters, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 892.
- [17] SHELXL und SHELXS, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986 und 1993.
- [18] SCHAKAL für Windows, E. Keller, Universität Freiburg, 1999.