

# Funktionelle Zinkkomplexe mit einem *p*-Nitrophenyl-substituierten TREN-Liganden

## Functional Zinc Complexes of a *p*-Nitrophenyl Substituted TREN-Ligand

José A. Maldonado Calvo und Heinrich Vahrenkamp\*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 2005.

*Professor Hans Georg von Schnering zum 75. Geburtstag gewidmet*

**Abstract.** The new ligand *tris*{2-[(*p*-nitrophenylmethyl)amino]ethyl}amine (**L**) was synthesized from tris(2-aminoethyl)amine (TREN) and *p*-nitrobenzaldehyde. With zinc halides it forms the complexes [L·ZnCl]Cl and [L·ZnBr]Br. Its reactions with zinc nitrate and zinc perchlorate yield the aqua complexes [L·Zn(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and [L·Zn(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. One equivalent of KOH converts the latter *in situ* to the hydroxido complex [L·Zn-OH]<sup>+</sup>. This picks up CO<sub>2</sub> from the atmosphere producing

the dinuclear carbonato complexes [L·Zn-O-CO-O-Zn·L]X<sub>2</sub>, with X = nitrate or perchlorate. This CO<sub>2</sub> uptake is inhibited, just like in the enzyme carbonic anhydrase, by thiocyanate, resulting in the thiocyanato complex [L·Zn-NCS]ClO<sub>4</sub>. The structures of the chloro, aqua, and carbonato complexes were determined.

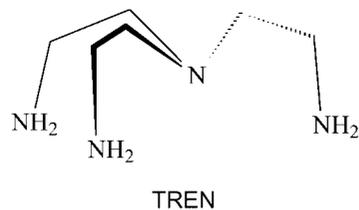
**Keywords:** Zinc; TREN ligands; Aqua complexes; Hydroxido complexes; Carbonato complexes

### 1 Einleitung

Wenn man die biologischen Funktionen des Zinks in Koordinationsverbindungen nachbilden will, braucht man funktionelle tetraedrische Komplexe des Typs L<sub>n</sub>Zn-X, in denen die Liganden L<sub>n</sub> zuverlässig drei Koordinationsstellen am Zink blockieren und der Ligand X die reagierenden Substrate repräsentiert [1]. Das häufigste Koordinationsmotiv dieser Art in der Natur ist das (N,N,N)Zn-OH<sub>2</sub>-Motiv (wobei N für die Imidazol-Donoren der Aminosäure Histidin steht), welches in vielen hydrolytischen Zinkenzymen vorkommt, darunter in deren bekanntestem, der Carboanhydrase [2]. Dementsprechend viele koordinationschemische Arbeiten gibt es, die sich mit der Synthese und Reaktivität von (N,N,N)Zn-X-Komplexen befassen [3].

In unseren Händen haben sich die Tris(pyrazolyl)borat-Liganden als am besten geeignet für eine biomimetische Zinkkomplexchemie erwiesen [4]. Doch auch andere tripodale (N,N,N)-Liganden, wie *cis,cis,cis*-Cyclohexantriamin [5] oder Tris(pyrazolyl)methan-Derivate [6], wurden von uns und anderen [3] für diesen Zweck verwendet. Als Hilfsmittel zur Verbesserung der Haftung zwischen den drei N-Donoren und dem Zinkion wurde von vielen Autoren der

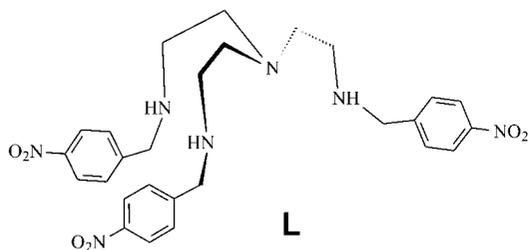
Chelateffekt genutzt, der sich einstellt, wenn man diese um ein zentrales Stickstoffatom herum anordnet. Alle nach diesem Prinzip konstruierten Liganden gehen auf das Tris(aminoethyl)amin (TREN) zurück, z.B. die Tris(picolyl)amine [7] oder die Tris(benzimidazolylmethyl)amine [8]. Bei diesen Liganden ist der tripodale Ligand nun zwar vierzählig, aber diese Abweichung vom biologischen (N,N,N)Zn-X-Motiv schränkt die Nutzbarkeit der Modellkomplexe nicht wesentlich ein [3].



Neben dem TREN-Liganden selbst [9, 10] wurden auch verschiedene N-substituierte Derivate davon für eine biomimetische Zinkkomplexchemie eingesetzt [11–14]. Der höhere sterische Anspruch dieser Liganden und ihre über die N-Substituenten steuerbare Elektronendichte erlaubten eine realistischere Enzym-Modellierung [3]. Vor diesem Hintergrund kamen wir jetzt auf die Zinkkomplexchemie mit Liganden vom TREN-Typ zurück. Wir wählten den *p*-Nitrophenyl-substituierten Vertreter **L**. Anlaß für diese Wahl waren einmal der ausgreifende Raumanspruch des *p*-Nitrophenyl-Substituenten, zum anderen seine elektronenziehenden Eigenschaften, welche die wegen der Vierzählig-

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

keit und der Alkylamin-Natur des TREN-Bausteins eher zu hohe Elektronendichte an diesem Baustein vorteilhaft mindern.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

### Synthese des Liganden

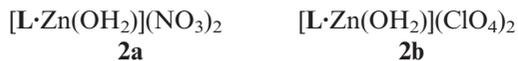
Der Ligand **L** war in sehr guten Ausbeuten aus TREN und *p*-Nitrobenzaldehyd zugänglich. Deren Umsetzung lieferte die intermediäre Tris-Schiff-Base als gelben Feststoff. Diese wurde mit Natriumtetrahydroborat in Methanol zu dem Tris-Amin **L** reduziert, welches ebenfalls ein gelber Feststoff ist. Charakteristische NMR-Signale von **L** sind das Multiplett für die Ethylengruppen bei 2.6–2.7 ppm und das Singulett für die Methylengruppen bei 3.85 ppm.

### Einfache Komplexe

Die Umsetzung des Liganden **L** mit je einem Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{ZnBr}_2$  lieferte die Komplexe **1a** und **1b**, die aus Acetonitril als gelbe Feststoffe ausfielen. Als Ionenverbindungen sind **1a** und **1b** nur mäßig löslich in polaren organischen Solventien.



Gleichermaßen lieferten die Umsetzungen mit hydratisiertem Zinknitrat bzw. Zinkperchlorat die gelben ionischen Komplexe **2a** und **2b**. Beide enthalten das gleiche  $\text{L}\cdot\text{Zn}\text{-OH}_2$ -Kation, und die Gegenionen  $\text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{ClO}_4^-$  bleiben ohne Koordination zum Zink. Wie die Strukturanalysen (s. u.) bestätigten, ist das Zink in den Komplexen **1** und **2** trigonal-bipyramidal koordiniert.

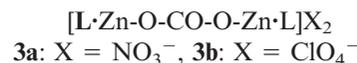


### Modellierung der Carboanhydrase

Bei einigen Versuchen, die Komplexe **2** in offenen Gefäßen zu kristallisieren, wurden statt **2a** oder **2b** Kristalle der Carbonatkomplexe **3a** bzw. **3b** erhalten. Dies belegt, daß  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre inkorporiert wurde, mithin die Komplexe **2** eine Funktionalität haben, die an die des Enzyms Carboanhydrase [15] erinnert, welches  $\text{CO}_2$  auf dem Weg über einen Bicarbonat-Zinkkomplex hydratisiert. Im En-

zym geschieht dies über den nucleophilen Angriff eines  $\text{Zn}\text{-OH}$ -Komplexes auf das  $\text{CO}_2$ . Deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, daß auch der Aqua-Komplex  $[\text{L}\cdot\text{Zn}\text{-OH}_2]^{2+}$  in Lösung z.T. zu dem Hydroxo-Komplex  $[\text{L}\cdot\text{Zn}\text{-OH}]^+$  dissoziiert ist.

Versuche, diesen Hydroxokomplex in reiner Form zu erhalten, scheiterten jedoch: Umsetzungen von **2a** und **2b** mit Basen lieferten nach Aufarbeitung nur Produktgemische. Daß sich die Spezies  $[\text{L}\cdot\text{Zn}\text{-OH}]^+$  *in situ* bildet, konnte jedoch wahrscheinlich gemacht werden: nach Deprotonierung von **2a** bzw. **2b** mit einem Äquivalent KOH in Acetonitril/Methanol und anschließendem Einblasen von  $\text{CO}_2$  wurden in guten Ausbeuten die  $\mu$ -Carbonato-Komplexe **3a** bzw. **3b** als gelbe, kristalline Festkörper erhalten.



Das Enzym Carboanhydrase wird durch kleine Anionen, typischerweise Thiocyanat, welche die labile Koordinationsstelle am Zinkatom blockieren, inhibiert [15]. Auch dieses Phänomen ließ sich mit den Aqua-Komplexen **2** reproduzieren. Nach Deprotonierung mit Triethylamin in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ging **2b** in Gegenwart von KSCN nicht in den Carbonato-Komplex **3b**, sondern in den Thiocyanato-Komplex **4** über. In **4** ist der Thiocyanat-Ligand wie üblich über das Stickstoffatom an das Zinkatom koordiniert. Dies geht aus seiner IR-Absorption bei  $2090\text{ cm}^{-1}$  hervor und wurde durch eine Kristallstrukturanalyse (die von schlechter Qualität und daher nicht publizierbar ist) bestätigt.



### Strukturen

Die Abbildungen 1–3 zeigen die Molekülgerüste der Komplexkationen von **1a**, **2b** und **3a**. Die dazu gehörenden Anionen zeigen z. T. Fehlordnungphänomene. Der Ligand **L** hat in allen drei Fällen die gleiche Konformation. Seine *p*-Nitrophenylgruppen sind maximal weit vom Komplexzentrum weggespreizt. Als Ergebnis davon befindet sich die Zn-X-Funktion ( $\text{X} = \text{Chlorid}$ , Wasser, Carbonat) nicht in einer schützenden Tasche des Liganden, sondern ist recht deutlich exponiert.

Die Geometrie am Zink ist in allen drei Komplexen angenähert trigonal-bipyramidal, verdeutlicht durch die axialen Bindungswinkel von  $168\text{--}178^\circ$  (vgl. Tab.1). Eine wesentliche Abweichung von dieser Geometrie teilen diese Komplexe mit fast allen anderen Zn-X-Komplexen der vom TREN abgeleiteten vierzähligen Tripod-Liganden: die axiale Zn-N-Bindung ist  $0.10\text{--}0.15\text{ \AA}$  länger als die äquatorialen Zn-N-Bindungen, und die axial-äquatorialen X-Zn-N-Bindungswinkel sind bis zu  $16^\circ$  größer als  $90^\circ$ . Wenn man mit Bezug hierauf die Zn-N(axial)-Wechselwirkung vernachlässigt, dann sind die Komplexe pseudotetraedrische (N,N,N)Zn-X-Gebilde und damit angenähert geeignete

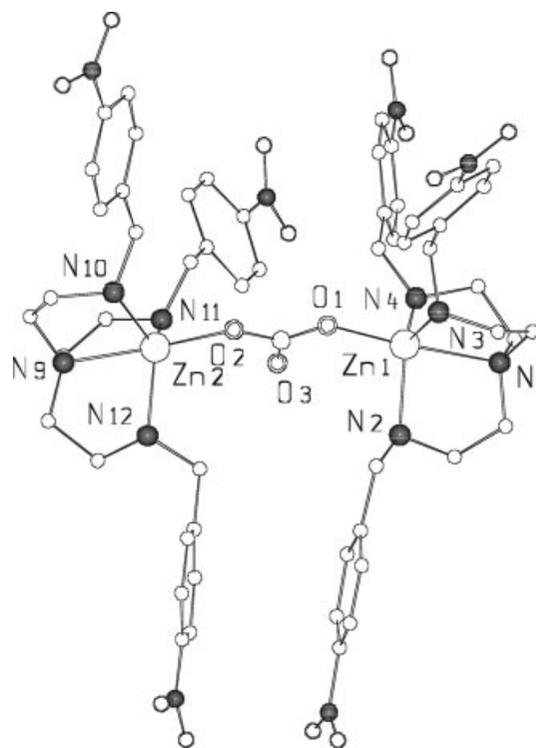
Modelle für die hydrolytischen Zinkenzyme vom (N,N,N)Zn-X-Typ.

**Tabelle 1** Bindungslängen/Å und -Winkel/°

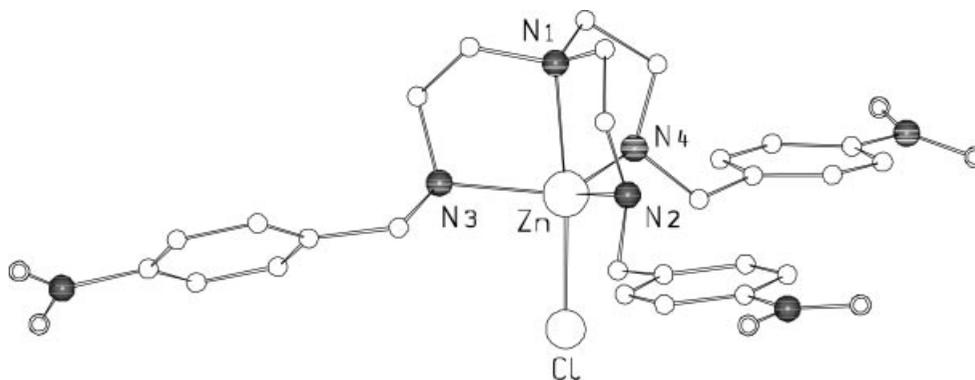
	<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>
Zn-X	2.302(1)	2.073(5)	1.955/1.958(5)
Zn-N(ax)	2.231(3)	2.202(5)	2.243/2.243(5)
Zn-N(eq)	2.105(3)	2.079(5)	2.098/2.095(6)
	2.114(3)	2.083(5)	2.106/2.094(6)
	2.120(3)	2.091(5)	2.117/2.097(6)
X-Zn-N(ax)	175.4(1)	177.6(2)	168.0/176.3(2)
X-Zn-N(eq)	100.1(1)	95.5(2)	102.8/101.3(2)
	101.3(1)	99.5(2)	106.6/100.0(2)
	94.1(1)	96.6(2)	88.1/95.1(2)

Zu dem Chlorokomplex **1a** gibt es zahlreiche Analogverbindungen in der Literatur. Diejenigen, die sich von TREN-Abkömmlingen ableiten [16–18], zeigen recht ähnliche Zn-N- und Zn-Cl-Abstände und eine vergleichbare pseudotetraedrische Struktur.

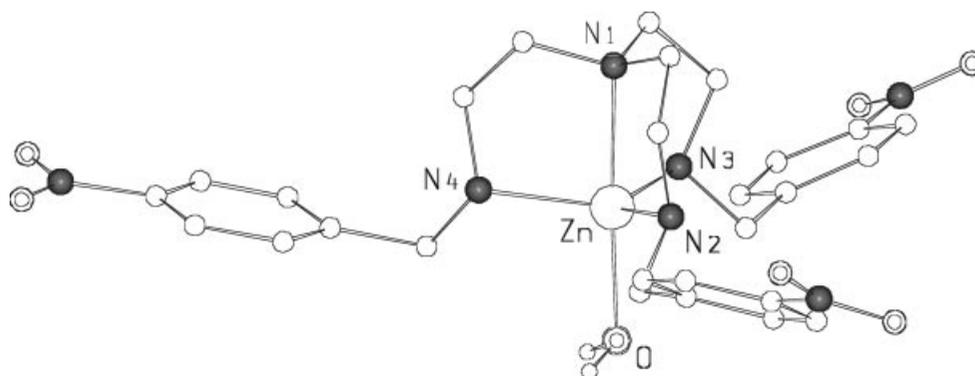
Für den Aqua-Komplex **2b** finden sich in der Literatur zwei Vergleichsverbindungen mit vom TREN abgeleiteten Liganden [10, 19]. Erneut sind die strukturellen Verwandtschaften sehr weitgehend. Die von uns früher gewonnene (BIMA)Zn-OH<sub>2</sub>-Verbindung [19] teilt mit **2b** auch die Eigenschaft, daß beide OH-Bindungen des Wasser-Liganden in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind. Während



**Abb. 3** Molekülkation des Carbonatkomplexes **3a**



**Abb. 1** Molekülkation des Chlorokomplexes **1a**



**Abb. 2** Molekülkation des Aquakomplexes **2b**

in dem Vergleichskomplex [19] diese das Wasser mit den Gegenionen verknüpfen, sind in **2b** zwei kokristallisierte Aceton-Moleküle mit O...O-Abständen von 2.75 und 2.62 Å an den Aqua-Liganden gebunden.

In dem zweikernigen Carbonatkomplex **3a** fungiert die CO<sub>3</sub>-Brücke als doppelt monodentater Ligand, an den die beiden L·Zn-Einheiten in einer *anti-anti*-Anordnung gebunden sind. Der Zn...Zn-Abstand beträgt 5.76 Å. Die C=O- und C-O(Zn)-Bindungslängen im Carbonat-Liganden weichen nur unerheblich voneinander ab (1.22 bzw. 1.26 Å). Wasserstoffbrücken verknüpfen die C=O-Funktion mit einem Wassermolekül und eine der C-O(Zn)-Funktionen mit einem Methanolmolekül. Bisher ist unseres Wissens keine vergleichbare Struktur eines Carbonatozink-Komplexes mit TREN-abgeleiteten Liganden beschrieben. Es existiert aber ein Komplex, in dem alle drei O-Atome des Carbonat-Liganden an je eine (TPA)Zn-Einheit (TPA = Tripicolylamin) gebunden sind [20]. Am nächsten verwandt mit **3a** ist der von uns beschriebene Pyrazolylborat-Komplex (Tp<sup>t-Bu,Me</sup>)Zn-O-CO-O-Zn(Tp<sup>t-Bu,Me</sup>) [21].

### 3 Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeits- und Meßtechniken waren wie beschrieben [22]. Ausgangsmaterialien wurden käuflich erworben.

**Ligand L:** 2.00 ml (1.95 g, 13.3 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) und 6.04 g (40.0 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd in 150 g ml Ethanol wurden für 2 h heftig gerührt. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit 100 ml Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es verblieben 6.91 g (95 %) Tris{2-[(*p*-nitrophenylmethyl)imino]ethyl}amin als gelbes Pulver. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.82 (t, J = 6.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.63 (t, J = 6.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>), 7.75 (d, J = 8.6 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.12 (d, J = 8.6 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.32 (s, 3H, CH-Imin). – Das zuvor erhaltene gelbe Pulver (6.91 g, 12.6 mmol) wurde zu einer Lösung von 1.51 g (40.0 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 50 ml Methanol gegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Dann wurde mit halbkonzentrierter Perchlorsäure auf pH 7 eingestellt und 300 ml Wasser hinzugegeben. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es verblieben 6.22 g (89 %) **L** als gelbes Pulver, Schmp. 96 °C.

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> (551.59): C 58.47 (ber. 58.79); H 6.08 (6.03); N 17.46 (17.77) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3293m (NH), 1518vs, 1344vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.59–2.71 (m, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 3.85 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.09 (d, J = 8.6 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Komplex 1a:** Eine Lösung von 49 mg (0.36 mmol) ZnCl<sub>2</sub> in 20 ml Methanol wurde unter Rühren in 2 h zu einer Lösung von 200 mg (0.36 mmol) **L** in 20 ml Acetonitril getropft. Dann wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Methanol aufgeschlämmt. Nach Filtration wurde der Niederschlag i.Vak. getrocknet und aus Methylenchlorid/Methanol (1:1) umkristallisiert. Man erhielt 188 mg (76 %) **1a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 210 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Zn·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH (687.90 + 84.93 + 64.08): C 44.02 (ber. 44.05); H 5.21 (5.18); N 13.18 (11.72) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3178m (NH), 1514vs, 1345vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.69 (m, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 4.36 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 5.27 (s, 3H, NH), 7.78 (d, J = 8.4 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Komplex 1b:** Wie **1a** aus 81 mg (0.36 mmol) ZnBr<sub>2</sub> und 200 mg (0.36 mmol) **L**. Ausbeute 226 mg (81 %) **1b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 220 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Zn (776.80): C 41.96 (ber. 41.75); H 4.55 (4.28); N 12.17 (12.62) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3262m (NH), 1519vs, 1346vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.71 (m, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 4.12 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 5.01 (s, 3H, NH), 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.32 (d, J = 8.2 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Komplex 2a:** Wie **1a** aus 87 mg (0.36 mmol) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O und 200 mg (0.36 mmol) **L**. Ausbeute 207 mg (76 %) **2a** als gelbes Pulver vom Schmp. 206 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>9</sub>O<sub>13</sub>Zn (759.02): C 42.74 (ber. 42.73); H 4.68 (4.65); N 16.17 (16.61) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3446s (H<sub>2</sub>O), 3208m (NH), 1515vs, 1384s (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1345vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.68 (m, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 4.28 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 3H, NH), 7.72 (d, J = 7.9 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.31 (d, J = 7.9 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Komplex 2b:** Wie **1a** aus 98 mg (0.36 mmol) Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und 200 mg (0.36 mmol) **L**. Ausbeute 243 mg (81 %) **2b** als farblose Kristalle vom Schmp. 236 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>15</sub>Zn (833.91): C 38.80 (ber. 38.89); H 4.44 (4.23); N 12.00 (11.76) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3439s (H<sub>2</sub>O), 3240m (NH), 1520vs, 1347vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.66 (s, 6H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 2.81 (s, 6H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 4.13 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 5.09 (s, 3H, NH), 7.74 (d, J = 9.4 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.36 (d, J = 9.5 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Komplex 3a:** Ein langsamer Strom von CO<sub>2</sub> wurde durch eine Lösung von 200 mg (0.26 mmol) **2a** und 11 mg (0.26 mmol) KOH in 50 ml Acetonitril und 30 ml Methanol geleitet, solange bis alles Lösungsmittel verblasen war. Der Rückstand wurde in Methanol aufgeschlämmt, abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Umkristallisation aus Acetonitril/Methanol (1:2) ergab 140 mg (73 %) **3a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 152 °C, die sehr hygroskopisch sind.

Elementaranalyse: C<sub>55</sub>H<sub>66</sub>N<sub>16</sub>O<sub>21</sub>Zn<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>OH (1418.0 + 18.01 + 64.08): C 44.91 (ber. 45.64); H 4.99 (5.11); N 15.06 (14.94) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3427s (H<sub>2</sub>O), 3191m (NH), 1709m (CO), 1521vs (NO<sub>2</sub>), 1384s (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1346vs (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.54 (s, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 2.66 (s, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 4.20 (d, J = 5.6 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 6H, NH), 7.28–8.31 (m, 24H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**Komplex 3b:** Wie **3a** aus 200 mg (0.23 mmol) **2b** und 10 mg (0.23 mmol) KOH. Ausbeute 147 mg (76 %) **3b** als gelbes Pulver vom Schmp. 230 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>55</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>14</sub>O<sub>23</sub>Zn<sub>2</sub> (1482.89): C 44.21 (ber. 44.25); H 4.50 (4.46); N 13.22 (13.14) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3243m (NH), 1709m (CO), 1518vs, 1347vs (NO<sub>2</sub>), 1103vs (ClO<sub>4</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.62 (m, 24H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 4.19 (d, J = 5.0 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 6H, NH), 7.26–8.37 (24H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**Komplex 4:** Zu einer Lösung von 200 mg (0.23 mmol) **2b** und 0.06 ml (50 mg, 0.50 mmol) Triethylamin in 50 ml Acetonitril wurde unter Rühren in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Lösung von 22 mg (0.23 mmol) KSCN in 30 ml Methanol getropft. Nach 2 h wurden alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Methanol aufgeschlämmt, abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus Acetonitril/Methanol (1:2) ergab 269 mg (85 %) **4** als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 290 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Zn (774.53): C 44.35 (ber. 43.42); H 4.35 (4.29); N 14.56 (14.47); S (4.43 (4.14) %.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3240m (NH), 2090vs, (SCN), 1519vs, 1346vs (NO<sub>2</sub>), 1106vs (ClO<sub>4</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.62 (s, 6H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 2.68 (s, 6H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),

4.18 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.92 (s, 3H, NH), 7.73 (d, J = 8.7 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.34 (d, J = 8.7 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

## Strukturanalysen

Kristalle von **1a** wurden aus Methylchlorid/Methanol, Kristalle von **2b** aus Aceton/Methanol und Kristalle von **3a** aus Acetonitril/Methanol erhalten. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker Smart CCD-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung erhalten und ohne Absorptionskorrektur bearbeitet. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und anisotrop verfeinert [23]. Im Falle von **1a** wurden die stark fehlgeordneten Positionen eines Methanolmoleküls und zweier Methylchlorid-Moleküle als diffuse Beiträge mit dem Programm SQUEEZE [24] behandelt, weshalb sie auch nicht in der Atomliste auftauchen. Tabelle 2 gibt die kristallographischen Daten wieder. Die Abbildungen wurden mit SCHAKAL [25] erstellt.

**Tabelle 2** Kristallographische Details

	<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Zn •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> •2CH <sub>3</sub> OH	C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>15</sub> Zn •CH <sub>3</sub> OH•3(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>55</sub> H <sub>66</sub> N <sub>16</sub> O <sub>21</sub> Zn <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O•2CH <sub>3</sub> OH
Molmasse/g mol <sup>-1</sup>	687.9 + 84.9 + 64.1	833.9 + 32.0 + 174.2	1418.0 + 18.0 + 64.1
Kristallgröße/mm	0.1 x 0.2 x 0.2	0.1 x 0.2 x 0.2	0.1 x 0.1 x 0.2
Raumgruppe	P1	P2 <sub>1</sub> /n	P1
Z	2	4	2
a/Å	8.010(3)	15.831(3)	13.633(3)
b/Å	12.966(4)	20.849(4)	14.812(3)
c/Å	17.117(6)	17.084(3)	17.958(4)
α/°	86.323(5)	90	79.283(4)
β/°	80.885(5)	114.655(4)	87.634(4)
γ/°	84.733(5)	90	72.428(4)
V/Å <sup>3</sup>	1745(1)	5124(2)	3396(1)
μ(Mo-Kα)/mm <sup>-1</sup>	0.90	0.66	0.80
d(calc)/gcm <sup>-3</sup>	1.31	1.35	1.46
hkl-Bereich	h: -10 bis 10 k: -17 bis 17 l: -22 bis 22	h: -21 bis 21 k: -27 bis 27 l: -11 bis 22	h: -18 bis 18 k: -18 bis 19 l: -23 bis 24
gem. Reflexe	15406	31801	31131
unabh. Reflexe	8078	12173	16048
beob. Reflexe	4030	3667	6569
[I > 2σ(I)]			
Parameter	412	602	883
verfeinerte Refl.	8078	12173	16048
R <sub>1</sub> (beob. Refl.)	0.062	0.070	0.079
wR <sub>2</sub> (alle Refl.)	0.179	0.251	0.286
Restelektronendichte/e Å <sup>-3</sup>	+1.0/-0.8	+1.0/-0.5	+1.1/-0.7

Die Kristalldaten (außer Strukturparametern) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als Supplementary Publication Nr. CCDC 290092 (für **1a**), 290093 (für **2b**) und 290094 (für **3a**) 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 Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Herrn Dr. H. Brombacher und Prof. Dr. B. Kersting für Hilfe bei den Strukturbestimmungen.

## Literatur

- [1] R. S. Brown, J. Huguet, N. J. Curtis in H. Sigel (Hrsg.), *Zinc and its Role in Biology and Nutrition*, Marcel Dekker, New York, **1983**, S. 55–99.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [3] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699.
- [4] H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589.
- [5] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 663.
- [6] C. Titze, J. Hermann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1095.
- [7] J. C. Mareque Rivas, R. Prabakaran, R. Torres, L. Metteau, S. Parsons, *Dalton Trans.* **2004**, 2800, und darin zitierte Arbeiten.
- [8] U. Hartmann, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2123.
- [9] X. Xu, A. R. Lajmi, J. W. Canary, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2701, und darin zitierte Arbeiten.
- [10] M. M. Ibrahim, N. Shimomura, K. Ichikawa, M. Shiro, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *313*, 125.
- [11] M. M. Ibrahim, K. Ichikawa, M. Shiro, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 187, und darin zitierte Arbeiten.
- [12] C. E. MacBeth, B. S. Hammes, V. G. Young, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4733, und darin zitierte Arbeiten.
- [13] T. Sato, H. Takeda, K. Sakai, T. Tsubomura, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 413.
- [14] Y. Dussart, C. Harding, P. Dalgaard, C. McKenzie, R. Kadirvelraj, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2002**, 1704, und darin zitierte Arbeiten.
- [15] F. Botrè, G. Gros, B. T. Storey (Hrsg.), *Carbonic Anhydrase*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [16] A. Marzotto, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 1451.
- [17] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q. Y. He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1533.
- [18] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, G. Valle, A. Veronese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1163.
- [19] T. Brandsch, F. A. Schell, K. Weis, M. Ruf, B. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1997**, *30*, 283.
- [20] N. N. Murthy, K. D. Karlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1236.
- [21] R. Alsasser, M. Ruf, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 703.
- [22] M. Förster, R. Burth, A. K. Powell, T. Eiche, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2643.
- [23] Bruker SHELXTL-Programmpaket, Version 5 (**1999**).
- [24] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [25] SCHAKAL für Windows, E. Keller, Universität Freiburg, **2002**.