

(Thio-)Semicarbazonkomplexe mit zweiwertigen Übergangsmetallen



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Natalia Arefyeva

aus Tomsk

Köln 2016

Gutachter:

Prof. Dr. Axel Klein

Prof. Dr. Sanjay Mathur

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2017

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese neuer Übergangsmetallkomplexe mit α -*N*-heterozyklischen (Thio-)Semicarbazonen als Liganden mit den Donoratomen NNS bzw. NNO.

Als α -*N*-heterozyklische Einheiten wurde Isochinolin, 1,4-Pyrazin und 1,5-Diazanaphthalin verwendet. Basierend auf 1,4-Pyrazin konnten Bis-(Thio-)Semicarbazone als potentiell verbrückende Liganden hergestellt werden. Bei der Synthese der entsprechenden Semicarbazone konnte eine Ringschlussreaktion beobachtet und die dabei entstehenden Produkte identifiziert werden. Mit dem einseitig cyclisierten Semicarbazon konnte ein chlorverbrückter Kupfer Dimerkomplex hergestellt werden. Mit den Isochinolin-Thiosemicarbazon-Liganden konnten einkernige Zn^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Bei der Umsetzung der neuen Bis(Thiosemicarbazon)pyrazin-Liganden mit Zn^{II} , Ni^{II} und Pd^{II} -Salzen im Verhältnis 1:2 wurden binukleare Komplexe $[(\mu-L)\{MX\}_2]$ oder $[(\mu-L)\{MXY\}_2]$ erhalten, während bei einer Zusammensetzung von 1:1 in basischem Milieu tetranukleare Komplexe $[ML]_4$ entstanden. Die Charakterisierung der Liganden sowie der Komplexe erfolgte mittels Massenspektrometrie, Multikern-NMR-, UV-Vis- und IR-Spektroskopie. Einige Verbindungen konnten überdies mittels Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall strukturell untersucht werden.

DFT-Rechnungen und elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) der Komplexe im wesentlichen auf den Metall- und Schwefelatomen lokalisiert sind, während die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) ligandenzentriert sind, mit einem hohen Anteil sowohl der *N*-heterozyklischen Einheit als auch der delokalisierten (Thio-)Semicarbazon-Einheiten. Eine Ausnahme bildet der Kupfer-Semicarbazon Komplex, da sowohl HOMO als auch LUMO metallzentriert sind. Entsprechend werden die intensiven Farben der Komplexe meist durch Metall-Ligand-Charge Transfer Absorptionen hervorgerufen. Die reduktive Elektrochemie der $[ML]_4$ Komplexe zeigt eine starke elektronische Korrelation der Liganden. Die Stabilität der reduzierten Spezies wurde durch UV-Vis- und ESR-Spektroelektrochemie untersucht. Mit den binuklearen Komplexen $[(\mu-L)\{NiBr\}_2]$ wurden DNA-Bindungsstudien an *ct*-DNA durchgeführt und mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie verfolgt.

Abstract

The presented thesis deals with the synthesis of novel transition metal complexes with α -N-heterocyclic (thio-)semicarbazones as ligands with the donoratoms NNS or NNO.

For the α -N-heterocyclic unit isoquinoline, 1,4-pyrazine, and 1,5-diazanaphthalene were used. Based on 1,4-pyrazine potentially bridging bis-(thio-)semicarbazone ligands could be synthesized. During the synthesis of corresponding semicarbazons a ring closing reaction was observed, and the resulting products were isolated and identified. With the one-sided cyclized semicarbazone a dimeric chlorine-bridged copper complex could be synthesized.

With the isoquinoline-thiosemicarbazone ligands mononuclear Zn^{II} , Pd^{II} and Pt^{II} complexes were synthesized and characterized. Reaction of the bis-(thiosemicarbazone)pyrazine ligands with Zn^{II} , Ni^{II} , and Pd^{II} salts in a ratio of 1:2 gave the binuclear monomeric complexes $[(\mu-L)\{MX\}_2]$ or $[(\mu-L)\{MXY\}_2]$, while in the case of a composition of 1:1 in a basic medium tetrameric complexes $[ML]_4$ emerged. The characterization of the ligands and the complexes was carried out by means of mass spectrometry, multi-nuclear NMR, UV-Vis and IR spectroscopy. Some of the compounds could also be structurally investigated by x-ray diffraction experiments on single-crystals.

DFT calculations and electrochemical measurements show that the highest occupied molecular orbitals (HOMO) of the complexes are located mainly on the metal and sulfur atoms, while the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) are essentially centred on both the N-heterocyclic core and the largely delocalized (thio-)semicarbazone backbone. An exception is the copper semicarbazone complex, where both HOMO as well as LUMO are metal centred. The intense colours of the complexes are thus mainly the result of metal-to-ligand charge transfer absorptions. The reductive electrochemistry of the $[ML]_4$ complexes shows an intense electronic interaction of the four ligands. The stability of the reduced species was studied by UV-Vis- and EPR spectroelectrochemistry. The binuclear complex $[(\mu-L)\{NiBr\}_2]$ were submitted to DNA-binding studies using *ct*-DNA and interaction was monitored by absorption spectroscopy.