

Zusammenfassung

Niedervalente Nickel-Komplexe mit reinen Schwefel- sowie gemischten Schwefel- und Phosphor-Ligandensphären

Da die Nickel-Komplexe mit Schwefel-Liganden in biologischen Systemen bekannt sind, wird seit vier Jahrzehnten über Nickel-Thiolat-Komplexe in der Oxidationsstufe +II geforscht. Man findet weniger Literaturstellen, wo über die gezielte Darstellung niedervalenter Nickel-Thiolat-Komplexe berichtet wurde. Zu Unrecht, wie wir meinen, denn starke reduzierte Nickel-Thiolat-Komplexe haben ungewöhnliche Bindungsverhältnisse. Die hier synthetisierten Komplexe sind dafür ausgezeichnete Beweise und legen die Vermutung nah, dass sie auch in der Klasse der Metalloenzyme eine gewisse Bedeutung haben könnten.

Im ersten Teil der Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung von *tert*-Thiolatliganden bzw. organischen Sulfiden im Vordergrund. Im zweiten Teil wurden die Koordinations-eigenschaften der dargestellten Liganden untersucht. Bei der Untersuchung der Reaktivität der unterschiedlichen *tert*-Thiolat-Liganden gegenüber Ni(II)-, bzw. Phosphan-Ni(II)-Salzen konnten neuartige zwei- (**19-21**), fünf- (**23, 24**), vierzehn- (**28**) und zwanzigkernige (**30**) niedervalente Nickel-Komplexe mit ungewöhnlicher trigonal-planarer sowie tetraedrischer und klassischer quadratischer-planar Koordination des Nickels synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Ferner werden diese und bereits beschriebene Nickel-Thiolat-Komplexe^[67] $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_8[\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**25**), $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_8][\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3$ (**26**), $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]$ (**27**) und $[\text{Ni}_{17}(\mu_5\text{-S})_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_6(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]$ (**29**) mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Einige ausgewählte Nickel-Thiolat-Komplexe wurden durch DFT-Berechnungen untersucht.

- $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Oct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**23**)
- $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Pent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**24**)
- $[\text{Ni}_{14}(\text{S})_6(\mu_5\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu\text{-S}t\text{Bu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (**28**)
- $[\text{Ni}_{20}(\text{S})_{12}(\mu\text{-S}t\text{Bu})_{10}][(\text{NEt}_4)_2]$ (**30**)
- $[\text{Ni}_2(\text{S}t\text{Oct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**)
- $[\text{Ni}_2(\text{S}t\text{Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**)
- $[\text{Ni}_2(\text{S}t\text{Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**)

Daneben führten die Umsetzungen der *tert*-Thiolat-Liganden mit NHC-Ni(II)-Salzen (NHC = N-heterozyklisches Carben) bzw. nur Ni(II)-Bromid zu einer breiten Palette von einkernigen NHC-Ni(II)- bzw. zweikernigen Ni(II)-Thiolat-Komplexen mit ungewöhnlichem

Strukturmotiv, welche ebenfalls strukturell, spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert worden sind.

- $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ **(12)**
- $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ **(13)**
- $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ **(14)**
- $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ **(15)**
- $[\text{Ni}(\text{NHC-CS}_2)_2(\text{I})_2]$ **(16)**
- $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ **(17)**
- $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ **(18)**