

Anorganische Chemie

**Synthese und Charakterisierung
von niedervalenten Nickel-Komplexen
mit biomimetischen Liganden**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie
der Universität Paderborn
Paderborn/Germany

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Mehmet Özer
aus
Tarsus (Türkei)

Paderborn 2009

Erster Referent: Prof. Dr. G. Henkel

Zweiter Referent: P.D. Dr. H. Egold

Datum der Einreichung: 27.11.2009

Datum der mündlichen Prüfung: 21.12.2009

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Mai 2005 bis August 2008 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Meinem Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Henkel, danke ich für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen und die engagierte Förderung meiner Arbeit.

Herrn PD Dr. H. Egold danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und die fachkundigen Auskünfte bei kristallgraphischen Problemen danke ich Herrn Dr. U. Flörke vielmals.

Meinen Laborkollegen/inen und Kollegen

Frau Dr. S. Herres-Pawlis, Herr Jörg Schröder, Frau Dr. Aziza Ahmida und Herr Sebastian Lange danke ich sehr herzlich für die stete Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Sevgili anne ve babam için

(Meinen Eltern)

Wissen ist zum Wissen kennen
Wissen ist sich selbst zu erkennen
Wenn du dich selber nicht kennst,
Wozu ist das alle Lernen
(Yunus Emre)

Abstract

Synthesis and Characterisation of Low-valent Nickel Thiolate Complexes

Although transition metal thiolate chemistry is well known and studied since 35 years, there is less insight into the specific synthesis of low-valent nickel thiolate complexes with sulphur-only ligand sphere. Nickel complexes with sulfur containing ligands are well known in biological systems, and so interest is focussed on complexes with the oxidation states +2 and +3. We suppose this is erroneous, particularly as in more reduced nickel complexes with sulphur-only ligand sphere exceptional bonding properties are existent. The nickel complexes synthesized and characterized in this work adduce excellent evidence of these properties and it is obvious to suppose, that they could be of some importance with regard to metallo-enzymes. With the results of this work we enhance our previous understanding of low-valent nickel thiolato complexes.

Investigating the reactions of nickel(II) chloride and nickel(II) bromide respectively with the *tert*-butanethiolato ligand in a mixture of acetonitrile/methanol, new five-, seven-, eight-, seventeen, and twenty-nuclear complexes with unusual trigonal-planar coordination and in some cases additional tetrahedral coordination of the nickel centres were synthesized and structurally characterized:

- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]$ (**1**)
- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (**2**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (**3**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]\cdot\frac{1}{2}\text{MeOH}$ (**4**)
- $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ (**5**)
- $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}'\text{Bu})_{15}]$ (**6**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}'\text{Bu})_{10}]\cdot2\text{MeCN}$ (**7**)

Reactions of low-valent nickel *tert*-butanethiolato complexes with N-heterocyclic carbenes (NHCs) afforded the novel complexes $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**8**), $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]\text{I}_2$ (**9**) and $[\text{Ni}(\text{S}'\text{Bu})_2(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**10**).

Zusammenfassung

Synthese und Charakterisierung von niedervalenten Nickel-Komplexen mit biomimetischen Liganden

Obwohl die Übergangsmetall-Thiolat-Chemie seit nunmehr 35 Jahren intensiv erforscht wird, sind bisher nur wenige Erkenntnisse über gezielte Darstellungen von niedervalenten Nickel-Komplexen mit vollständiger Schwefelligandensphäre bekannt. Da das Interesse an Nickel-Komplexen mit Schwefel-Liganden mit ihrer biologischen Verwendung zusammen hängt, fokussiert es sich auf die Metalloxidationsstufen +2 und +3. Zu Unrecht, wie wir meinen, denn in stärker reduzierten Komplexen mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre liegen außergewöhnliche Bindungsverhältnisse vor. Die hier synthetisierten und charakterisierten Komplexe sind dafür ausgezeichnete Belege und legen die Vermutung nahe, dass sie auch in der Klasse der Metalloenzyme eine gewisse Bedeutung haben könnten. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurde die bisher vorhandene schmale Basis auf eine verbreiterte Grundlage gestellt.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Nickel(II)-chlorid bzw. Nickel(II)-bromid gegenüber *tert*-Butanthiolat-Liganden in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril/Methanol konnten fünf-, sieben, acht-, siebzehn- und zwanzigkernige Komplexe mit ungewöhnlicher trigonal-planarer und in einigen Fällen auch zusätzlicher tetraedrischer Koordination des Nickels synthetisiert und strukturell charakterisiert werden:

- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]$ (**1**)
- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (**2**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (**3**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (**4**)
- $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ (**5**)
- $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}'\text{Bu})_{15}]$ (**6**)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}'\text{Bu})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$ (**7**)

Neben diesen Komplexen wurden die Verbindungen $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**8**), $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]\text{I}_2$ (**9**) und $[\text{Ni}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**10**) bei Derivatisierungsexperimenten von höherkernigen niedervalenten Nickel-*tert*-Butanthiolat- Komplexen mit NHCs als Nebenprodukt erhalten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bioanorganische Chemie.....	1
1.1.1	Bioanorganische Chemie der Übergangsmetalle	1
1.1.2	Bioanorganische Chemie des Nickels	2
1.1.3	Nickelhaltige Metalloenzyme	3
1.1.4	Hydrogenasen.....	3
1.1.4.1	[NiFe]-Hydrogenase.....	4
1.1.4.2	Urease.....	5
1.1.4.3	CO-Dehydrogenase	6
1.1.4.4	Methyl-Coenzym-M-Reduktase.....	7
1.1.5	Schwefel als biomimetische Ligand-Donorfunktion.....	8
1.1.6	Modell-Komplexe für die nickelhaltigen Enzyme	9
1.1.7	Nickelkomplexe mit reinen Sulfid-Thiolatliganden.....	9
1.1.7.1	Nickel (II)-Thiolat-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden	10
1.1.7.1.1	Einkernige Komplexe.....	11
1.1.7.1.2	Zweikernige Komplexe	11
1.1.7.1.3	Dreikernige Komplexe	13
1.1.7.1.4	Vier- und höherkernige Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden.....	13
1.1.7.2	Niedervalente Nickelthiolat-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden.....	14
1.1.8	Elektrochemische Eigenschaften der Nickel-Thiolat-Komplexe	16
2	Zielsetzung	18
3	Experimenteller Teil.....	20
3.1	Allgemeines zu den Arbeitsmethoden.....	20
3.1.1	Ausgangsverbindungen	20
3.1.2	Lösungsmittel	21
3.2	Ausgangsverbindungen	22
3.2.1	Präparation der Ausgangsverbindungen.....	22
3.2.1.1	Absolutierung von NiCl_2	22
3.2.1.2	Synthese von Natrium <i>tert</i> -Butanthiolat.....	22
3.2.1.3	Synthese von Lithium <i>tert</i> -Butanthiolat	23
3.2.1.4	Synthese von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion	23

Inhaltsverzeichnis

3.2.1.5 Synthese von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden	23
3.2.1.6 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-imidazoliumiodid	24
3.2.1.7 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-imidazol-2-yliden	24
3.3 Untersuchungsmethoden	25
3.3.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	25
3.3.2 Elektronenspektroskopie	25
3.3.3 Cyclovoltammetrie	26
3.4 Synthese der niedervalenten Nickel- <i>tert</i> -Butanthiolat- Komplexe	27
3.4.1 Synthese von [BzEt ₃ N][Ni ₅ S(S'Bu) ₅]	27
3.4.2 Synthese von [BzEt ₃ N][Ni ₇ S(S'Bu) ₈]	27
3.4.3 Synthese von [(Ph ₃ P) ₂ N] ₃ [Ni ₇ S(S'Bu) ₉] ₂ [Ni ₇ S(S'Bu) ₈]	27
3.4.4 Synthese von [(Ph ₃ P) ₂ N][Ni ₈ S(S'Bu) ₉]·½MeOH	28
3.4.5 Synthese von [Ni ₈ S(S'Bu) ₉]	28
3.4.6 Synthese von [Ni ₁₇ S ₅ (S'Bu) ₁₅]	28
3.4.7 Synthese von [(Ph ₃ P) ₂ N] ₂ [Ni ₂₀ S ₁₂ (S'Bu) ₁₀]	28
3.5 Synthese von Nickel(II)-Komplexe mit gemischter Thiolat und NCC Carben-Ligandensphäre	29
3.5.1 Synthese von Ni ₄ S ₂ (S'Bu) ₄ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂	29
3.5.2 Synthese von Ni ₃ O(S'Bu) ₂ (Me ₂ -NHC) ₅	29
3.5.3 Synthese von Ni(S'Bu) ₂ ((ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂	29
4 Ergebnisse	30
4.1 Kristallstrukturanalyse von [BzEt ₃ N][Ni ₅ S(S'Bu) ₅] (1)	30
4.2 Kristallstrukturanalyse von [BzEt ₃ N][Ni ₇ S(S'Bu) ₈]·2MeCN (2)	37
4.3 Kristallstrukturanalyse von [PNP] ₃ [Ni ₇ S(S'Bu) ₉] ₂ [Ni ₇ S(S'Bu) ₈] (3)	43
4.4 Kristallstrukturanalyse von [(Ph ₃ P) ₂ N][Ni ₈ S(S'Bu) ₉]·½MeOH (4)	49
4.5 Kristallstrukturanalyse von [Ni ₈ S(S'Bu) ₉] (5)	55
4.6 Kristallstrukturanalyse von [Ni ₁₇ S ₅ (S'Bu) ₁₅] (6)	61
4.7 Kristallstrukturanalyse von [PNP] ₂ [Ni ₂₀ S ₁₂ (S'Bu) ₁₀]·2MeCN (7)	67
4.7.1 Diskussion der Ergebnisse	73
4.8 Die Reaktionssysteme [(Ph ₃ P) ₂ N][Ni ₈ S(S'Bu) ₉]·½MeOH / ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC und [(Ph ₃ P) ₂ N][Ni ₈ S(S'Bu) ₉]·½MeOH / Me ₂ -NHC	74
4.8.1 Kristallstrukturanalyse von [Ni ₄ S ₂ (S'Bu) ₄ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂] (8)	75
4.8.2 Kristallstrukturanalyse von [Ni ₃ O(S'Bu) ₂ (Me ₂ -NHC) ₅]I ₂ (9)	80
4.8.3 Kristallstrukturanalyse von [Ni(S'Bu) ₂ ((ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂] (10)	84

Inhaltsverzeichnis

4.8.4	Diskussion der Ergebnisse	88
5	Zusammenfassung.....	89
6	Literaturverzeichnis.....	93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untergruppen innerhalb der Hydrogenasenfamilie.....	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase aus <i>D. gigas</i> nach der von Volbeda et al. publizierten Kristallstruktur	4
Abbildung 3: Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase aus <i>D. gigas</i>	5
Abbildung 4: Katalytisch aktive Stelle im Enzym Urease	6
Abbildung 5: Katalytisch aktive Stelle im Enzym CO-Dehydrogenase	6
Abbildung 6: Der Mechanismus für die CO-Dehydrogenase-Reaktion	7
Abbildung 7: Die katalysierte Reduktion des Methyl-Coenzym-M durch das Coenzym F430	7
Abbildung 8: Struktur des Nickelkomplexes Coenzym F430.....	8
Abbildung 9: Hypothetisches Schema für die Rolle des Nickels im Komplex F430	8
Abbildung 10: a) Cystein (Cys) und b) Methionin (Met)	9
Abbildung 11: Drei stereochemische Anordnungsmöglichkeiten der quadratischen-planaren NiS ₄ -Einheiten a) reine cis-Kondensation, b) reine trans-Kondensation c) mischform von cis- und trans-Kondensation.....	10
Abbildung 12: tetraedrische Koordination des Nickelatoms	11
Abbildung 13: Struktur des [Ni(SPh) ₄] ²⁻ (a) und [Ni(SC ₆ H ₄ SiMe ₃) ₄] ²⁻ (b)Anions.....	11
Abbildung 14: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₂ (S-2,4,5- ⁱ Pr ₃ -C ₆ H ₄) ₅] ⁻ (a) und [Ni ₂ (S-p-C ₆ H ₄ Cl) ₅] ²⁻ (b)	12
Abbildung 15: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₂ (S' ^t Bu) ₆] ²⁻ (ohne H-Atome)	12
Abbildung 16: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₃ S(SEt) ₆] ²⁻ (a), [Ni ₃ S(SPh) ₆] ²⁻ (b) und dessen Ni ₃ S ₇ -Einheit (c).....	13
Abbildung 17: Struktur der Cluster-Komplexe (a) [Ni ₅ S(S' ^t Bu) ₅] ⁻ (A1), (b) [Ni ₅ S(SSi' ^t Bu ₃) ₅] ⁻ (B1), und (c) [Ni ₈ S(S' ^t Bu) ₉] ⁻ (C1)	15
Abbildung 18: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₅ S(S' ^t Bu) ₅] ⁻	32
Abbildung 19: (a) Ni ₅ S ₆ -Gerüst (b) Ni ₅ S-Einheit	33
Abbildung 20: Struktur von 1a (ohne H-Atome)	34
Abbildung 21: [Ni ₅ S(S' ^t Bu) ₅][BzEt ₃ N] Elektronenspektrum in MeCN.....	35
Abbildung 22: Cyclovoltammogramm von 1 in MeCN.....	36
Abbildung 23: Struktur des Ni ₇ S- und Ni ₇ S ₉ -Gerüstes	40
Abbildung 24: Ni ₂ S ₇ -Ausschnitt des Komplex-Anions 2a	41
Abbildung 25: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₇ S(S' ^t Bu) ₉] ⁻ (3a)	45
Abbildung 26: Struktur des Ni ₇ S ₉ - (a) und Ni ₇ S- Gerüstes (b)	46
Abbildung 27: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₈ S(S' ^t Bu) ₉] ⁻	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 28: Ni ₈ S ₁₀ - und Ni ₈ S-Gerüst des Komplex-Anions 4a.....	52
Abbildung 29: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₈ S(S'Bu) ₉] ⁻ (5)	57
Abbildung 30: Ni ₈ S ₁₀ - und Ni ₈ S-Gerüst des Komplexes 5	58
Abbildung 31: Struktur der Komplex-Verbindung [Ni ₁₇ S ₅ (S'Bu) ₁₅] (6).....	63
Abbildung 32: Ni ₁₇ S ₂₀ -Gerüst der Verbindung 6 aus zwei verschiedenen Perspektiven	63
Abbildung 33: Struktur der (a) Ni ₅ S(S'Bu) ₅ -Einheit (ohne H-Atome) und des (b) Ni ₅ S ₆ -Gerüstes in 6	64
Abbildung 34: Zwei nacheinander verknüpfte Ni ₅ S ₆ -Einheiten	65
Abbildung 35: Struktur der pentagonalen {NiNi ₅ S}- Bipyramide.....	65
Abbildung 36: Struktur des Komplex-Anions [Ni ₂₀ S ₁₂ (S'Bu) ₁₀] ²⁻ (7a).....	69
Abbildung 37: Struktur der {Ni ₁₀ (S'Bu) ₁₀ }-Einheit und des {SNi ₅ S ₅ }- Gerüstes in 7a.....	69
Abbildung 38: Struktur des Ni ₂₀ S ₁₀ -Käfigs und Ni ₅ S-Oktaeders.....	70
Abbildung 39: Struktur des Ni ₁₀ S ₂ -Ikosaeders und Ni ₂₀ -Gerüst	71
Abbildung 40: Struktur des Ni ₂₀ S ₂₂ -Gersüts sowie Koordination der Ni _I - und Ni _R -Atome ...	72
Abbildung 41: Struktur der Verbindung [Ni ₄ S ₂ (S'Bu) ₄ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ NHC) ₂] (8).....	77
Abbildung 42: Struktur der Verbindung 8 (ohne H-Atome).....	77
Abbildung 43: Struktur der Ni ₄ S ₆ C ₂ -Einheit aus zwei Perspektiven in 8	78
Abbildung 44: Struktur der Verbindung [Ni ₃ O(S'Bu) ₂ (Me ₂ NHC) ₅].....	82
Abbildung 45: Struktur der Verbindung 9a (ohne H-Atome)	82
Abbildung 46: Struktur der Ni ₃ OS ₂ C ₅ -Einheit aus zwei Perspektiven	83
Abbildung 47: Struktur der Verbindung [Ni(S'Bu) ₂ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ NHC) ₂] (10).....	86
Abbildung 48: Struktur der Verbindung 10 (ohne H-Atome).....	86
Abbildung 49: Die NiS ₂ C ₂ -Einheit in 10 aus zwei Perspektiven	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Biologische Funktion von Übergangsmetallen	2
Tabelle 2: Mittlere Ni-S- und Ni-Ni-Abstände in einigen Komplexverbindungen	14
Tabelle 3: [BzEt ₃ N][Ni ₅ S(S'Bu) ₅] (1) Daten zur Kristallstrukturanalyse	31
Tabelle 4: Ni- μ_5 -S-Abstände und Ni-Ni Abstände	32
Tabelle 5: Ni- μ_5 -S-Ni Winkel in 1a	33
Tabelle 6: [BzEt ₃ N][Ni ₇ S(S'Bu) ₈]·2MeCN (2) Daten zur Kristallstrukturanalyse	38
Tabelle 7: Nickel-Nickel und Nickel μ_7 -Sulfid-Schwefel Bindungsabstände in 2a	40
Tabelle 8: Die Winkel um den zentralen μ_7 -Sulfid-Ion S _Z im Komplex-Anion 3a	41
Tabelle 9: Winkel um die tetraedrisch koordinierten Nickel-Atome in 2a	42
Tabelle 10: [PNP] ₃ [Ni ₇ S(S'Bu) ₉] ₂ [Ni ₇ S(S'Bu) ₈] (3) Daten zur Kristallstrukturanalyse	44
Tabelle 11: Nickel-Nickel und Nickel μ_7 -Sulfid-Schwefel Bindungsabstände in 3a	47
Tabelle 12: Winkel um den zentralen μ_7 -Sulfid-Ion im 4a	47
Tabelle 13: Winkel um die tetraedrisch koordinierten Nickel-Atome	48
Tabelle 14: [(Ph ₃ P) ₂ N][Ni ₈ S(S'Bu) ₉]·½MeOH (4) Daten zur Kristallstrukturanalyse	50
Tabelle 15: Nickel-Abstände zum μ_6 -Sulfidatom	52
Tabelle 16: Metall-Metall-Abstände des Ni ₈ -Polyeders und deren Mittelwerte	53
Tabelle 17: Ausgewählte Ni _{Pr} -S _Z -Ni _{Pr} -Winkel in 4a	54
Tabelle 18: [Ni ₈ S(S'Bu) ₉] (5) Daten zur Kristallstrukturanalyse	56
Tabelle 19: Winkel um das tetraedrisch koordinierte Nickel-Atom in 5	58
Tabelle 20: Nickel-Abstände zum μ_7 -Sulfidatom	59
Tabelle 21: Metall-Metall-Abstände des Ni ₈ -Polyeders und deren Mittelwerte	59
Tabelle 22: [Ni ₁₇ S ₅ (S'Bu) ₁₅] (6) Daten zur Kristallstrukturanalyse	62
Tabelle 23: Nickel- μ_6 -Schwefel-Abstände in den pentagonalen {NiNi ₅ S}-Bipyramiden	66
Tabelle 24: [PNP] ₂ [Ni ₂₀ S ₁₂ (S'Bu) ₁₀]·2MeCN (7) Daten zur Kristallstrukturanalyse	68
Tabelle 25: Ni- μ_5 -S-Abstände sowie Ni-Ni Abstände innerhalb Ni ₅ -S-Pyramiden und in Ni ₁₀ -Ring	71
Tabelle 26: [Ni ₄ S ₂ (S'Bu) ₄ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂] (8) Daten zur Kristallstrukturanalyse	76
Tabelle 27: Die μ_3 -S-Ni- und Ni \cdots Ni-Abstände in 8	78
Tabelle 28: [Ni ₃ O(S'Bu) ₂ (Me ₂ -NHC) ₅]I ₂ (9) Daten zur Kristallstrukturanalyse	81
Tabelle 29: Die μ_3 -O(1)-Ni- und Ni \cdots Ni-Abstände in 9a	83
Tabelle 30: [Ni(S'Bu) ₂ (ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC) ₂] (10) Daten zur Kristallstrukturanalyse	85
Tabelle 31: Die Ni-S- und Ni-C _{Carben} -Bindungslängen in 10	87

Abkürzungsverzeichnis

Cys	Cystein
Met	Methionin
kDA	Kilodalton
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
Et	Ethyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitrill
HS'Bu	tertiär Butanthiol
NHCs	N-Hetero Cyclische Carbene
Me ₂ -NHC	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
ⁱ Pr ₂ Me ₂ -NHC	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Bioanorganische Chemie ist eine junge Grenzwissenschaft zwischen anorganischer Chemie und Biochemie. Sie beschäftigt sich allgemein mit der Aufklärung der Funktionen von Metallionen in der belebten Natur sowie der Modellierung der Funktion von Metalloenzymen und anderen anorganischen Komponenten in Biosystemen. Nachdem durch verbesserte Nachweisverfahren die Bedeutung anorganischer Elemente für biochemische Prozesse erkannt ist, ist das Interesse an diesen Elementen größer geworden. Viele Reaktionen, die die lebenden Organismen mit Energie versorgen, sind eigentlich anorganische Reaktionen. Diese Reaktionen werden mithilfe komplexer organisch – biochemischer Systeme vermittelt und dadurch erst ermöglicht.^[1,2]

1.1.1 Bioanorganische Chemie der Übergangsmetalle

Metallatome fungieren in biologischen Systemen auf verschiedene Art und Weise. Ein Beispiel für derartige Biosysteme sind Metalloproteine, welche als metallhaltige Proteine definiert sind. Neben Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gehören 18 Metalle zu den 32 lebenswichtigen Elementen von denen 11 Übergangsmetalle sind. Diese Metallionen kommen in Metalloproteinen als Cofaktoren vor und sind an wichtigen Stoffwechselsektionen beteiligt.^[1,2,3]

Metalloenzyme sind eine Unterklasse der Metalloproteine und haben in ihren aktiven Zentren häufig Übergangsmetalle. Besonders 3d-Übergangsmetalle sind wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften in vielen Biosystemen für eine Vielzahl verschiedenartiger Lebensfunktionen verantwortlich. Stellvertretend für biologisch relevante Metallionen seien hier Eisen und Kupfer erwähnt, welche häufig Bestandteil von Metalloenzymen und -proteinen mit Funktionen wie z.B. dem Transport und der Übertragung von Elektronen oder Molekülen (Beispiel: O₂) sind.^[2]

Essentielle Übergangsmetalle und deren biologische Funktion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Biologische Funktion von Übergangsmetallen.^[2]

Metall	Funktion bzw. beteiligte Enzyme
Vanadium	Stickstoff-Fixierung; Oxidasen
Molybdän	Stickstoff-Fixierung, Oxo-Transfer; Oxidasen
Wolfram	Kohlendioxid-Aktivierung; Dehydrogenasen
Mangan	Photosynthese; Oxidasen
Eisen	Sauerstofftransport und -Speicherung, Elektronenübertragung, Stickstoff-Fixierung; Oxidasen
Cobalt	Alkylgruppenübertragung; Oxidasen
Nickel	Wasserstoff-Aktivierung; Hydrogenasen
Kupfer	Sauerstoff-Transport, Elektronenübertragung; Oxidase
Zink	Struktur; Hydrolase

1.1.2 Bioanorganische Chemie des Nickels

Nickel war lange Zeit das einzige Element der zehn 3d-Übergangsmetalle, dessen biologische Funktion nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Seine Schwefelkomplexchemie stand lange im Schatten derjenigen des Eisen-Schwefel-Systems. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften wurde Nickel so lange übersehen. Dieses lag daran, dass Nickel(II)-Ionen mit physiologisch relevanten Liganden keine sehr charakteristische Lichtabsorption zeigen; selbst paramagnetische Ni^{I} -(d⁹-Elektronen-Konfiguration) oder Ni^{III} -Verbindungen (d⁷) sind nicht immer eindeutig mittels ESR-Spektroskopie nachweisbar (die natürliche Häufigkeit von ^{61}Ni mit I = 3/2 beträgt nur 1.25%). Mit Hilfe der Atomabsorptions- bzw emissions-Spektroskopie sowie magnetische (SQUID-Suszeptometer) und ESR-Messungen von ^{61}Ni angereicherten Proben gelang es einige nickelhaltige Enzyme zu detektieren und teilweise zu charakterisieren.^[1]

Erst Ende der sechziger Jahre gelang es R. K. Thauer nachzuweisen, dass Nickel ein erforderlicher Bestandteil für die Lebensfähigkeit einiger anaerober, methanogener Bakterien ist. Er zeigte experimentell den günstigen Einfluss einer nickelhaltigen Edelstahlkanüle auf die Methanproduktion einiger Archäobakterien. Diese Entdeckung stellte den Anfang der Betrachtung des Nickels als biologisch essentielles Element dar. Nickel tritt in der Natur als essentielle Komponente in verschiedenen Oxidationsstufen wie $\text{Ni}(\text{I})$ (d⁹), $\text{Ni}(\text{II})$ (d⁸), $\text{Ni}(\text{III})$ (d⁷) auf; auch Nickel(IV)-(d⁶)-Komplexe werden als Zwischenstufen in biologischen Prozessen diskutiert.^[1,3]

1.1.3 Nickelhaltige Metalloenzyme

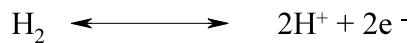
1975 gelang mit der Urease in Schwertbohnen der erste Nachweis eines nickelhaltigen Enzyms. In der letzten Zeit wurden viele nickelhaltige Enzyme in vielen Lebewesen gefunden. Nachstehend sind die acht bisher bekannten Enzyme mit Nickel als Zentralatom im aktiven Zentrum aufgeführt.^[4]

- Ureasen
- Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen
- Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen / Acetyl-CoA-Synthasen
- Methyl-Coenzym-M-Reduktasen und
- Hydrogenasen
- Ni-Superoxid-Dismutases
- Glyoxalase I
- Peptidyl-Prolyl-cis-trans-Isomerasen.^[5,6]

Nickel existiert in solchen Systemen als essentielles Element in unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationszahlen. Als wichtigste Funktionen derartiger nickelhaltiger Metalloenzyme sind die reversible Oxidation von molekularem Wasserstoff in der Hydrogenase, die Hydrolyse von Harnstoff durch die Urease, die reversible Oxidation von Kohlenmonoxid (CO-Dehydrogenase) sowie die Bildung von Methan mittels Methyl-Coenzym-M-Reduktase zu nennen.^[2] Einige von diesen Metalloenzymen werden nachfolgend detaillierter beschrieben.

1.1.4 Hydrogenasen

Hydrogenasen sind redoxaktive Enzyme, die in vielen aeroben und anaeroben Mikroorganismen gemäß nachstehender Reaktionsgleichung die Reduktion von H^+ zu molekularem Wasserstoff und die Oxidation des molekularen Wasserstoffs zu H^+ katalysieren.^[7]



Innerhalb der Hydrogenasenfamilie sind mehrere Untergruppen bekannt.^[8,9] Ihre Bezeichnungen leiten sich aus den im aktiven Zentrum enthaltenen Metallen sowie Chalkogenen ab.^[10,11]

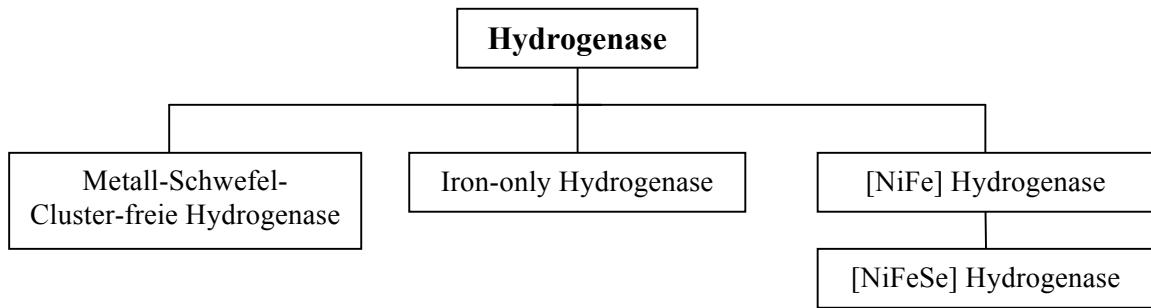


Abbildung 1: Untergruppen innerhalb der Hydrogenasenfamilie.^[12]

1.1.4.1 [NiFe]-Hydrogenase

Die [NiFe]-Hydrogenase des sulfatreduzierenden Bakteriums *Desulfovibrio gigas* ist heute das am besten untersuchte Enzym dieser Klasse. Im aktiven Zentrum der [NiFe]-Hydrogenasen finden sich neben Nickelatomen auch Eisenatome, deren Bindungsstellen durch spezifische ESR-Signale charakterisiert wurden. Diese weit verbreiteten Hydrogenasen können in zwei Untereinheiten gegliedert werden. Während die große nickelhaltige, wasserstoffaktivierende Untereinheit eine molekulare Masse von 49 bis 86 kDa hat, besitzt die kleine Untereinheit, die den Elektronentransfer vom oder zum katalytischen Zentrum übernimmt, eine molekulare Masse von lediglich 15 bis 45 kDa.^[13]

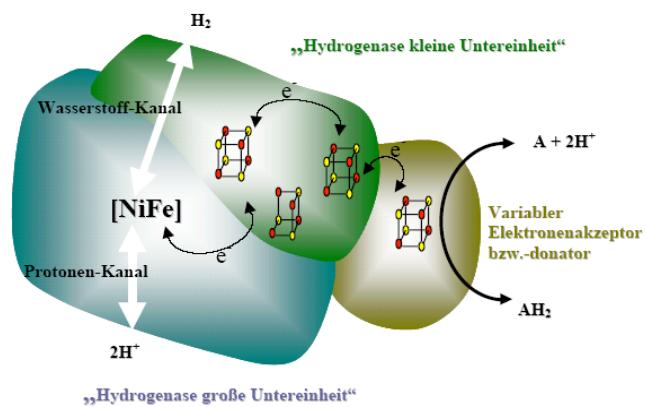


Abbildung 2: Schematische Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase aus *D. gigas* nach der von Volbeda et al. publizierten Kristallstruktur^[14,6]

Die röntgenographische Analyse der [NiFe]-Hydrogenase aus *D. gigas* ergab, dass ein zweikerniges, aktives [NiFe]-Zentrum vorliegt, welches über zwei μ -Schwefelatome der Cysteinliganden verbrückt ist. Neben diesen beiden überbrückenden Schwefelliganden ist Nickel über zwei weitere terminale Cysteinatgruppen mit dem Protein kovalent verbunden.

IR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen eine weitere Aufklärung des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase. Das Eisenzentrum verfügt demnach noch über zwei CN- sowie einen CO-Liganden (siehe Abbildung 3).^[15,16]

In den letzten Jahren wurden neue [NiFe]-Hydrogenasen, die sich sowohl in ihrem molekularen Aufbau als auch in ihrer Primärstruktur deutlich von bekannten [NiFe]-Hydrogenasen unterscheiden, identifiziert. Aber auch diese so genannten membrangebundenen Hydrogenasen tragen das oben beschriebene Basismodul aller [NiFe]-Hydrogenasen.^[12]

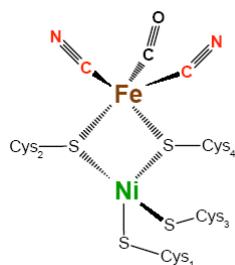
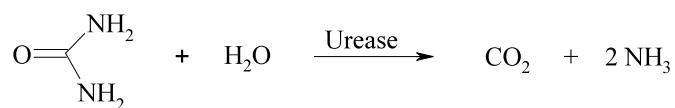


Abbildung 3: Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase aus *D. gigas*^[17]

1.1.4.2 Urease

Urease ist das erste Enzym, das in reiner kristallisierter Form erhalten wurde. Sie wurde im Jahre 1926 von dem amerikanischen Biochemiker James B. Sumner aus einer Pflanze extrahiert und kristallisiert, wofür J. B. Sumner 1946 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Obwohl sie das erste kristallisierte Enzym war, konnte erst etwa fünfzig Jahre später der Nickelgehalt des Enzyms festgestellt werden.^[1]

Die Urease hat die biochemische Bezeichnung Harnstoff-Amidohydrolase. Sie kommt in vielen Pflanzen vor (hier besonders in der Sojabohne oder Schwerbohne). Aber auch in Schimmelpilzen und in vielen Bodenbakterien ist sie enthalten.^[7] Urease katalysiert die Hydrolyse des Harnstoffs:



Im Jahre 1995 wurde die Struktur des Enzyms durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.^[18]

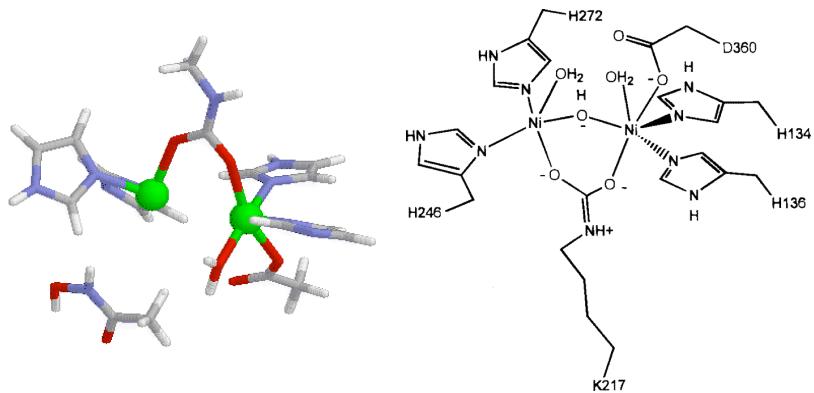


Abbildung 4: Katalytisch aktive Stelle im Enzym Urease ^[19,20]

Das Urease-Molekül besteht aus 840 Aminosäuren. In diesem riesigen Faden-Molekül, das sich in ganz einmaliger Weise verknäuelt, entsteht eine Bindungsstelle für zwei Nickelionen.^[19,20]

1.1.4.3 CO-Dehydrogenase

Die CO-Dehydrogenase ist in vielen Methan- und Essigsäure-produzierenden sowie einigen anderen anaeroben Bakterien enthalten. Sie katalysiert unter anaeroben Bedingungen die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid.^[21,22]



Diese enzymatisch katalysierte, reversible Reaktion kann zur alternativen Fixierung von CO_2 dienen. Die CO-Dehydrogenasen, die unter aeroben Bedingungen CO zu CO_2 oxidieren, verfügen über ein kupfer- und molybdähnliches aktives Zentrum, während lediglich die unter anaeroben Bedingungen arbeitenden Enzyme ein nickel- und eisenhaltiges Zentrum besitzen. Sie haben verschiedene metabolische Funktionen, Untereinheiten-zusammensetzungen und katalytische Aktivitäten.^[23,24]

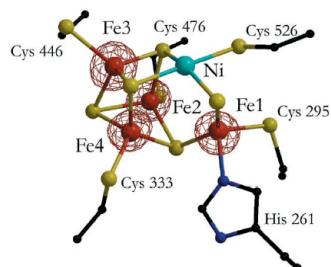


Abbildung 5: Katalytisch aktive Stelle im Enzym CO-Dehydrogenase ^[25,26]

Dieses Enzym besteht gemäß der Kristallstrukturanalyse aus zwei Proteinkomponenten, einer CO-Dehydrogenase (CODH) und einer Acetyl-Coenzym-A-Synthase (ACS), welche beide für eine effiziente Enzymkatalyse essentiell sind.^[25,26]

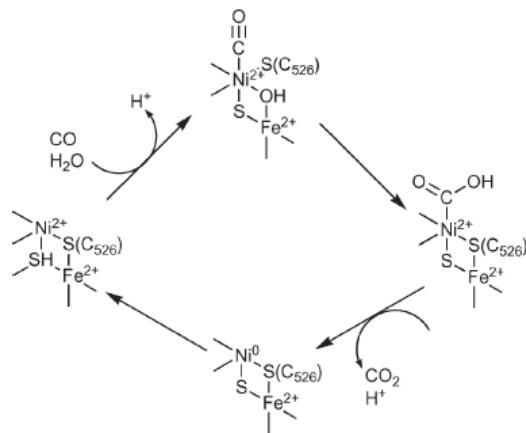


Abbildung 6: Der Mechanismus für die CO-Dehydrogenase-Reaktion^[26]

Während der Fe_4NiS_4 -Cluster (C-Cluster) der CODH-Untereinheit zunächst dafür sorgt, dass CO_2 zu CO reduziert wird, gelangt CO (anschließend) durch einen hydrophoben Kanal zum A-Cluster der ACS-Untereinheit, wo es mit einer Methylgruppe und Coenzym A zu Acetyl-Coenzym-A umgesetzt wird.^[27]

1.1.4.4 Methyl-Coenzym-M-Reduktase

Ein weiteres nickelhaltiges Protein wurde in methanproduzierenden Bakterien gefunden. In diesen methanogenen Bakterien wird der letzte und zugleich energieliefernde Schritt der Bildung von Methan durch die prosthetische Gruppe der Methyl-Coenzym-M-Reduktase (MCR), dem Nickelkomplex Coenzym F430, katalysiert.^[28,29]

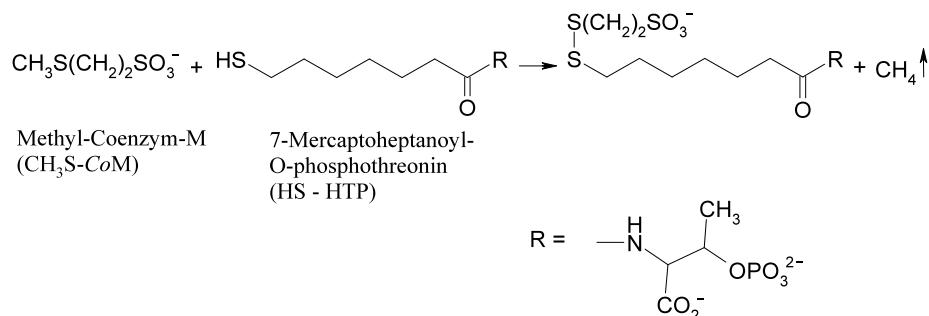


Abbildung 7: Die katalysierte Reduktion des Methyl-Coenzym-M durch das Coenzym F430^[1]

Die Methyl-Coenzym-M-Reduktase ist ein sehr empfindliches Enzym. Es ist aus drei verschiedenen Untereinheiten zusammengesetzt, die in einem $\alpha_2\beta_2\gamma_2$ -Hexamer angeordnet sind.^[30]

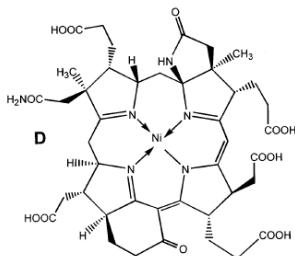


Abbildung 8: Struktur des Nickelkomplexes Coenzym F430^[31]

Der genauere Katalysemechanismus von F430 ist bis jetzt unbekannt. Das folgende hypothetische Schema (siehe Abbildung 9) gibt dem Nickelion im Komplex F430 einerseits die Rolle des Elektronenüberträgers, andererseits stellt Nickel ein kurzlebiges Methylgruppen-Koordinationszentrum dar.^[1]

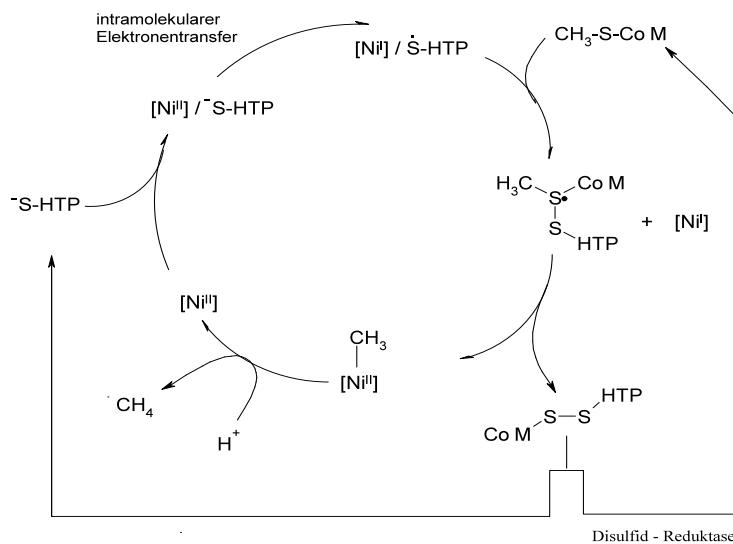


Abbildung 9: Hypothetisches Schema für die Rolle des Nickels im Komplex F430^[1]

1.1.5 Schwefel als biomimetische Ligand-Donorfunktion

Zahlreiche Metalloproteine gehören aus komplexchemischer Sicht zur Klasse der Metallthiolate oder der Metall(sulfid)thiolate. Schwefel tritt wie Selen in solchen Systemen als Bestandteil funktioneller Gruppen auf. In der unteren Abbildung sind zwei wichtige Aminosäure-Liganden, deren Schwefelatome als Donoratome dienen, zu sehen.^[2]

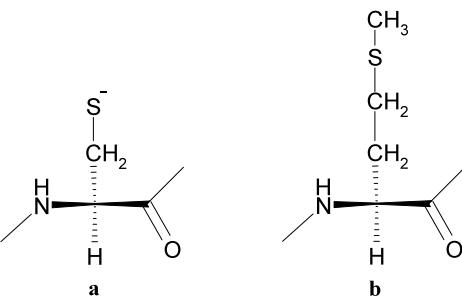


Abbildung 10: a) Cystein (Cys) und b) Methionin (Met)

Nach Deprotonierung ($pK_s = 8.5$) von Cystein entsteht ein negativ geladenes γ -Thiolatzentrum („Cysteinat“-Anion), das dann verbrückend mehrere Metallzentren miteinander verknüpfen kann, während Methionin über das neutrale δ -Schwefelatom (Thioether-Funktion) koordiniert (Abbildung 10: a) Cystein (Cys) und b) Methionin (Met))^[2]

Metallkoordinationszentren mit vollständiger oder partieller Schwefelkoordination verfügen in der Chemie der Lebensprozesse über eine große Bedeutung. Um die Bindung der aktiven Metalle an die in den biologischen Systemen vorhandenen Schwefelliganden zu simulieren, sind Thiolate als Modell-Liganden recht gut geeignet.^[32]

1.1.6 Modell-Komplexe für die nickelhaltigen Enzyme

Seit der Entdeckung von Nickel-Schwefel-Wechselwirkungen in Hydrogenasen und in der Kohlenmonoxid-Dehydrogenase (CO-Dehydrogenase) ist das Interesse an Nickelkomplexen mit Thiolatliganden gestiegen. Dabei wurde weitgehend die Bindung der aktiven Metalle mit Schwefelliganden, die in biologischen Systemen vorhanden sind, untersucht. Viele der bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass viele solche Enzyme Redoxreaktionen katalysieren.^[33] Diese Ergebnisse führten dazu, dass mehrere Nickel-Schwefel-Komplexe als Modelle für die aktiven Zentren dieser Enzyme synthetisiert wurden. Derartige Komplexe wurden besonders nach ihren Redoxeigenschaften und katalytischen Aktivitäten untersucht. Die nachfolgenden Abschnitte geben einen Überblick über den heutigen Kenntnisstand auf dem Gebiet der Nickel-Thiolat-Komplexe mit reiner Schwefelkoordinationssphäre.

1.1.7 Nickelkomplexe mit reinen Sulfid-Thiolatliganden

Wegen ihrer vielfältigen elektronischen- und sterischen Eigenschaften kann Koordination und Bindung der Thiolatliganden $^{\gamma}\text{SR}$ und $^{\gamma}\text{SR-RS}^-$ an das Metallzentrum sehr variabel sein. Dadurch können sogar monofunktionelle Thiolate terminal einzähnig, μ_2 -verbrückend oder μ_3 -verbrückend auftreten.^[33,34] Bisher wurden viele Nickel-Komplexe mit vollständiger oder

partieller Thiolat- und/oder Sulfid-Koordinationssphäre synthetisiert und charakterisiert. Man kann diese Komplexverbindungen durch entsprechende Liganden einteilen:^[33,35,36,37]

- Reine Schwefelliganden (Sulfide/Polysulfide)
- **Monofunktionelle Thiolatliganden**
- Gesättigte 1,2- oder 1,3-Dithiolatliganden
- 1,2- Dithiolenliganden
- 1,1- Dithioliganden
- Thioetherliganden

In den folgenden Teilabschnitten sind die strukturell charakterisierten Nickel-Komplexe der monofunktionellen Thiolatliganden kurz beschrieben.

1.1.7.1 Nickel (II)-Thiolat-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden

Die wichtigste und häufigste Oxidationsstufe des Nickels in ihren Verbindungen ist +II (Elektronenkonfiguration d^8).^[10] Nickel kommt im Komplex mit gesättigten Thiolatliganden und auch in gemischten Sulfido-Thiolat-Komplexen in der Regel als zweiwertiges Metall vor. Die quadratisch planaren NiS_4 -Einheiten haben eine große Tendenz zur Kondensation. Die trans-kantenverknüpften Fragmente können unter reiner trans-Kondensation unendliche $[\text{NiS}_2]$ -Bänder und unter reiner cis-Kondensation cyclische $[\text{NiS}_2]_n$ -Gerüste ergeben. Es entstehen außer cis- und trans-kondensierten Verbindungstypen auch Mischformen beider Kondensationsarten.^[32]

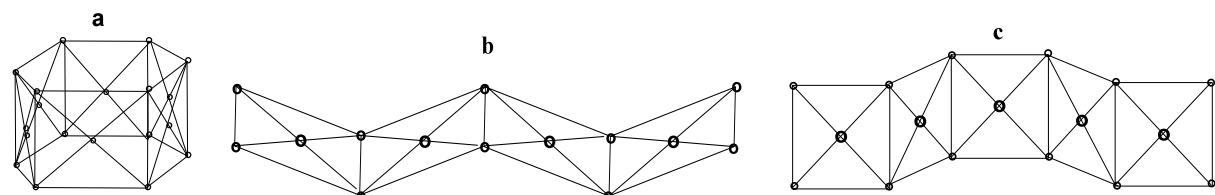


Abbildung 11: Drei stereochemische Anordnungsmöglichkeiten der quadratischen-planaren NiS_4 -Einheiten **a)** reine cis-Kondensation, **b)** reine trans-Kondensation **c)** mischform von cis- und trans-Kondensation^[32,38]

Es gibt viele Beispiele für diese drei Kondensationsarten. Außer den Verbindungen $[(\text{Ni}_2(\text{SEt})_6)]^{2-}$, $[(\text{Ni}_3(\text{SEt})_8)]^{2-}$, $[(\text{Ni}_2(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_4)]^{2-}$ werden alle anderen offenkettigen Nickel-Thiolate durch difunktionelle Thiolatliganden stabilisiert.^[32,39,40]

Bei der Untersuchung der Nickel-Thiolat-Komplexe zeigte sich, dass in diesen Verbindungen sehr viele verschiedene Koordinations-Geometrien vorkommen, und dass die koordinierenden Liganden einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf die Redoxchemie des zentralen Metallions ausüben.

Um einen kurzen Einblick in Nickel-Thiolat-Komplexe zu geben, werden im nächsten Teilabschnitt-Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Nickelsalzen mit monofunktionellen Thiolatliganden vorgestellt.

1.1.7.1.1 Einkernige Komplexe

Die Synthesen von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{SR})]^2-$ konnten bisher mit monofunktionellen Thiolatliganden wie Aryl- oder derivatisierten Aryl-Ligandenresten gefunden werden. In $[\text{Ni}(\text{SPh})_4]$ (**A**) und $[\text{Ni}(\text{SPh} \text{ } o\text{-SiMe}_3)_4]^2-$ (**B**) besitzt das Nickel-Atom die Koordinationszahl vier.^[41,42,43,40] Es ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert (siehe Abbildung 12).

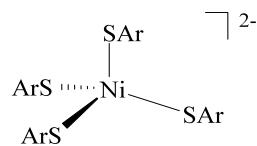


Abbildung 12: tetraedrische Koordination des Nickelatoms

Diese für Nickel-Thiolat-Komplexe ungewöhnliche Struktur wird durch die sterisch anspruchvollen Liganden erzwungen (siehe Abbildung 13).

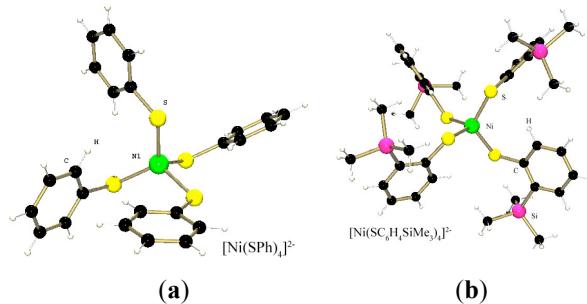


Abbildung 13: Struktur des $[\text{Ni}(\text{SPh})_4]^2-$ (**a**) und $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3)_4]^2-$ (**b**) Anions

Nickel-Atome haben in diesen einkernigen Komplexen eine gewöhnliche Oxidationszahl von II+.

1.1.7.1.2 Zweikernige Komplexe

Eine weitere Gruppe von Nickel-Thiolat-Komplexen mit monofunktionellen Thiolatliganden sind Verbindungen des Typs $[\text{Ni}_2(\text{SR})_6]^2-$. Die Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{SEt})_6]^2-$ enthält für solche Komplexe gewöhnliches zweiwertiges Nickel und besteht aus quadratisch-planaren NiS_4 -Einheiten.^[39] Der durchschnittliche Ni-S_v^* Abstand in diesem Komplex beträgt 2.220(75) Å

* S_v : verbrückende Schwefelatome

und der Ni-S_t[†] Abstand liegt bei 2.208 Å. Andere Beispiele für zweikernige Nickelthiolat-Komplexe sind die Verbindungen $[\text{Ni}_2(\text{S}-2,4,5\text{-}i\text{Pr}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_5]^-$ und $[\text{Ni}_2(\text{S}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_5]^{2-}$.^[44,45]

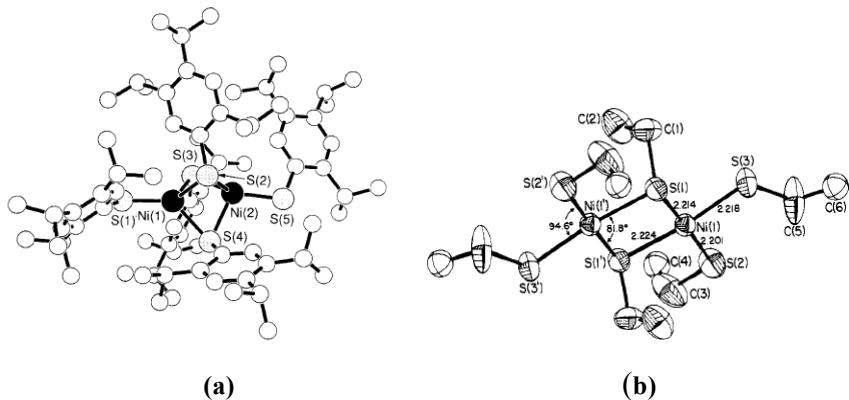


Abbildung 14: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_2(\text{S}-2,4,5\text{-}i\text{Pr}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_5]^-$ (a) und $[\text{Ni}_2(\text{S}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_5]^{2-}$ (b)^[44,45]

Die Verbindung a (Abbildung 14) weist ein ditetraedrisches Ni_2S_5 -Gerüst auf. Die Nickel-Atome haben die gewöhnliche Oxiadationszahl zwei und eine tetraedrisch koordinierte Ligandenumgebung. Beide NiS_4 -tetraeder sind über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft. Der durchschnittliche Ni-S Abstand beträgt in dieser Verbindung 2.275 Å. Dagegen ist im zweikernigen Komplex $[\text{Ni}_2(\text{S}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_5]^{2-}$ das zentrale Ni_2S_6 -Gerüst planar und der durchschnittliche Ni-S Abstand in dieser Verbindung ist 2.281 Å.

Mit der Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{S}'\text{Bu})_6]\text{Na}_2\cdot 4\text{MeCN}$ im Arbeitskreis von *G. Henkel* gelang die Isolierung einer neuartigen Verbindung, der den ersten tetraedrischen Nickelkomplex mit Alkanthiolatliganden enthält. In dieser Verbindung sind die NiS_4 -Tetraeder nicht über eine gemeinsame Fläche, sondern über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Damit ist es gleichzeitig auch der erste mehrkernige Nickelthiolat-Komplex, der aus kantenverknüpften NiS_4 -Tetraedern besteht.

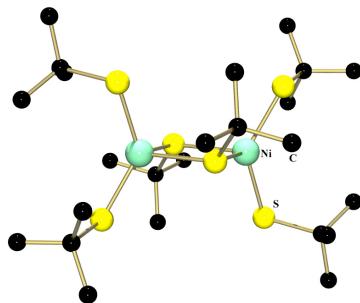


Abbildung 15: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_2(\text{S}'\text{Bu})_6]^{2-}$ (ohne H-Atome)

[†] S_t: terminale Schwefelatome

Nach der Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_6]\text{Na}_2\cdot 4\text{MeCN}$ wurde später auch die isotype Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_6]\text{K}_2\cdot 4\text{MeCN}$ hergestellt. In beiden sind die NiS_4 -Tetraeder sehr stark verzerrt.^[40]

1.1.7.1.3 Dreikernige Komplexe

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SEt})_6]$ (**A**) und $[\text{NMe}_4]_4[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6][\text{Ni}(\text{SPh})_4]\cdot 3\text{MeCN}$ (**B**) sind dreikernige Verbindungen, die Sulfid- und Thiolatliganden enthalten.^[42,46] Die Komplex-Anionen $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SEt})_6]^{2-}$ (**A1**) und $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6]^{2-}$ (**B1**) liegen in A und B vor. Die anionischen Verbindungen $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SEt})_6]^{2-}$ (**A1**) und $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6]^{2-}$ (**B1**) zählen zu den gemischten Nickel-Sulfid-Thiolatkomplexen mit monofunktionellen Thiolatliganden. Die Komplex-Anionen des zweiwertigen Nickels **A1** und **B1** enthalten ein Ni_3S_7 -Gerüst, das als Ausschnitt von quadratisch-planaren Ketten angesehen werden kann. In diesen cyclischen Komplex-Anionen befindet sich ein μ_3 -verbrücktes Sulfid-Ion und teilt sich die benachbarten Kanten der drei NiS_4 -Einheiten.

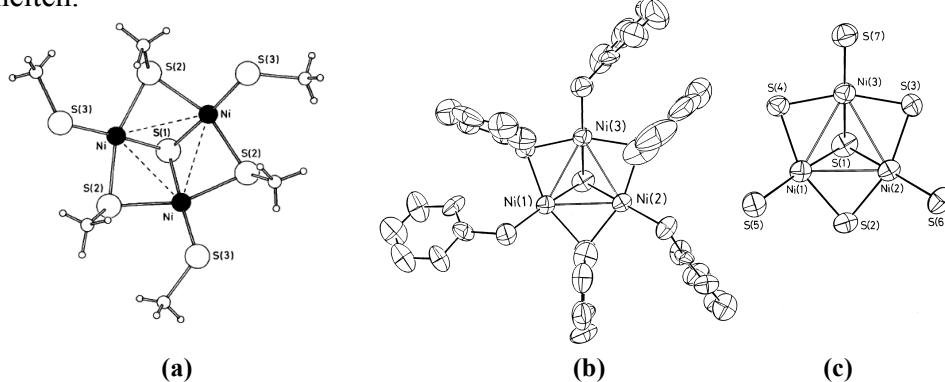


Abbildung 16: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SEt})_6]^{2-}$ (a), $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6]^{2-}$ (b) und dessen Ni_3S_7 -Einheit (c)

Die Komplex-Anionen $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SR})_6]^{2-}$ haben zwei unterschiedlich koordinierte SR -Liganden. Während davon drei Liganden an Nickel-Atomen μ_2 -verbrückend koordiniert sind, sind die anderen drei SR -Liganden terminal koordiniert.

1.1.7.1.4 Vier- und höherkernige Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden

Heute sind viele höherkernige Nickel(II)-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden bekannt. Der am meisten vorkommende Verbindungstyp des zweiwertigen Nickels ist der cyclische, neutrale Komplex mit der Formel $[(\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n}]$ ($n=4, 5, 6, 8, 9, 11$). Ein anderer Verbindungstyp des zweiwertigen Nickels ist das offenkettige Komplex-Ion der Zusammensetzung $[(\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n+2}]^{2-}$ ($n=4, 5, 6, 8, 9, 11$).^[47]

Einige Beispiele für diese Verbindungstypen wurden oben detailliert beschrieben. In diesem Teilabschnitt werden einige Beispiele für Komplexe, die mehr als drei Nickelatome enthalten, gegeben.

$[(\text{Ni}_4(\text{S}^i\text{Pr})_8)]$, $[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]$ und $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]$ sind drei Beispiele für cyclische, neutrale Nickel-Komplexe.^[33,48,49] Die Nickel-Schwefel-Gerüste dieser Verbindungen bestehen aus vier annähernd quadratisch-planaren NiS_4 -Einheiten, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Damit weisen alle drei Verbindungen cubanartige $[\text{Ni}_4\text{S}_8]$ -Gerüste auf. Vierkernige cyclische, neutrale Nickel(II)-Komplexe bilden sich nur mit sekundären Thiolaten.^[36]

Cyclische Nickel(II)-Komplexe gibt es hauptsächlich mit gerader Anzahl an Metallzentren. Die Verbindungen $[\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}]$ und $[\text{Ni}_5(\text{SCH}_2\text{SiMe}_3)_{10}]$ sind zwei bekannte cyclische Nickel-Komplexe, die mit ungerader Anzahl an Nickelzentren vorkommen. Diese Verbindungen haben ein $[\text{Ni}_5\text{S}_{10}]$ -Gerüst, das im Vergleich zu der $[\text{Ni}_4\text{S}_8]$ -Einheit der obigen vierkernigen Komplexe um ein NiS_2 -Segment verlängert ist.^[50]

Die wichtigen mittleren Abstände von einigen bisher bekannten Nickel-Thiolat-Komplexen mit monofunktionellen Thiolatliganden sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Mittlere Ni-S- und Ni-Ni-Abstände in einigen Komplexverbindungen.

Komplex	Mittlere Ni-S_x -Abstände [Å]	mittlere Ni-Ni-Abstände [Å]	Literatur
$[\text{Ni}(\text{SPh})_4]^{2-}$	Ni-S: 2.288	-	42, 43
$[\text{Ni}(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]^{2-}$	Ni-S: 2.281	-	46
$[\text{Ni}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$	Ni-S _v : 2.220 NiS _t : 2.208	3.356	39
$[\text{Ni}_2(\text{S}'\text{Bu})_6]^{2-}$			40
$[\text{Ni}_3(\text{SEt})_8]^{2-}$	Ni-S: 2.19-2.23	3.04	39
$[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SMe})_6]^{2-}$	Ni-Sv: 2.186 Ni-St: 2.194	2.855	46
$[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6]_{2-}$	Ni-Sv: 2.207 Ni-St: 2.213	2.861	43
$[\text{Ni}_4(\text{S}'\text{Pr})_8]$	Ni-S: 2.212	2.682	33
$[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]$	Ni-S: 2.208	2.666	48
$[\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}]$	Ni-S: 2.200	2.816	49
$[\text{Ni}_5(\text{SCH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_{10}]$	Ni-S: 2.215	2.835	50
$[\text{Ni}_6(\text{SMe})_{12}]$	Ni-S: 2.203	2.915	51
$[\text{Ni}_8(\text{SCH}_2\text{COOEt})_{16}]$	Ni-S: 2.191	3.050	52

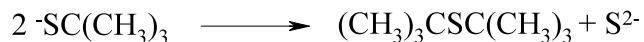
1.1.7.2 Niedervalente Nickelthiolat-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden

Ein besonderes Interesse galt zunächst den 2-Methyl-2-propanthiol-Verbindungen des Nickels, da die tertiären Thiolat-Ionen im Vergleich zu primären und sekundären Thiolaten mit Nickel nicht nur zu den zweiwertigen Metallkomplexen reagieren, sondern durch ihre

Redoxeigenschaften auch zu reduzierten Clusterverbindungen mit Nickel in niedrigen Oxidationsstufen führen können.



Teilweise wird das Nickel von den Thiolatliganden wie in der obigen Gleichung beschrieben zum Ni(+I) reduziert. Dabei setzt sich ein Teil der Thiolatliganden zu Thioether und Sulfid-Ionen um. Das so gebildete Sulfid koordiniert mit weiteren Thiolatliganden an Nickelatome.



Derartige in der Literatur bekannte niedervalente Nickel-Komplexe sind zum Beispiel: $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{MeCN}$ (A), $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}'\text{Bu}_3)_5]$ (B), $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \text{MeOH}$. (C) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \text{MeOH}$.^[33,53,54,55]

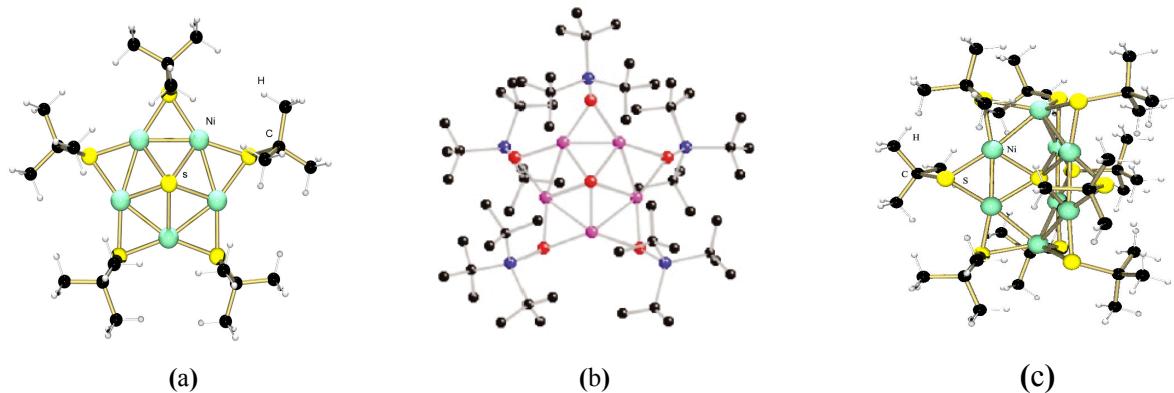


Abbildung 17: Struktur der Cluster-Komplexe (a) $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$ (A1), (b) $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}'\text{Bu}_3)_5]$ (B1), und (c) $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$ (C1)^[53,54,33]

Das Komplex-Ion $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$ (A1) enthält ein Ni_5S_6 -Gerüst und die fünf Nickelatome bilden die Ecken eines geordneten regelmäßigen Fünfecks. Im Kern dieser Atome ist ein sulfidischer Schwefel vorhanden. Dieses Atom liegt über einer von fünf Metallatomen definierten Fläche und ist gleichzeitig an alle Metalle gebunden. Damit ist dieses Anion der erste literatur-bekannte Komplex, der einen μ_5 -verbrückenden sulfidischen Schwefel-Liganden enthält. Die Abstände zwischen zentralem Schwefelatom und der Nickelatome betragen 2.165(2) und 2.202(2) Å. Der mittlere Nickel-Nickel-Abstand, der auf Metal-Metal-Bindungen zurückgeführt wird, ist ungewöhnlich kurz und beträgt 2.428 Å. Neben diesem außergewöhnlichen Merkmal beträgt die mittlere Oxidationsstufe der Metallatome +1.2. Diese ungewöhnliche niedrige mittlere Oxidationsstufe kann formal auf vier Ni^+ und ein Ni^{2+} zurückgeführt werden. Außerdem hat jedes Nickelatom annähernd trigonal-planare Ligandenumgebung. Diese Koordination der Metallatome ist mit einem mittleren $\mu_2\text{-S-Ni-}\mu_5$ -

S-Winkel von 119.94° fast ideal. Dagegen sind die Winkel, die von den μ_2 -verbrückende Schwefelatomen eingeschlossen sind, mit durchschnittlich 138.32° stark aufgeweitet.^[53,56]

Komplex **B** wurde mit $[\text{SSi}'\text{Bu}_3]$ -Liganden hergestellt und enthält wie **A** Ni_5S_6 -Einheiten. Die mittlere Oxidationsstufe der Metallzentren beträgt +1.4 und kann formal auf drei Ni^+ und zwei Ni^{2+} zurückgeführt werden. Der mittlere Ni-Ni Abstand beträgt 2.475 Å und ist damit 0.047 Å länger als im Komplex-Anion **A1**.^[54]

Der Komplex $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \text{MeOH}$ war der erste niedervalente Nickel-Komplex, der mit vollständiger Schwefelligandensphäre stabilisiert werden konnte. Diese reduzierte Nickel-Schwefel-Clusterverbindung enthält analog der obigen Aufzählung ein Ni_8S_{10} -Gerüst. Im Kern dieser Einheiten ist wieder ein sulfidischer Schwefel vorhanden, der gleichzeitig an sechs Nickelatome gebunden ist. Nickel liegt in diesem Komplex in einer formalen Oxidationsstufe kleiner als zwei vor. Die mittlere Oxidationsstufe der Metallatome beträgt +1.25 und kann damit auf vier Ni^+ und zwei Ni^{2+} zurückgeführt werden. Sechs Nickelatome bilden in dem zentralen Ni_8S_9 -Gerüst ein trigonales Prisma, dessen Dreiecksflächen von zwei weiteren Nickelatomen überkappt sind. Der mittlere Abstand zwischen überkappenden Metallatomen und ihren Nickelnachbarn beträgt 2.471 Å. Der andere kurze mittlere Abstand, der zwischen den Metallatomen gegenüberliegender Dreiecksflächen des Nickelprismas ist, beträgt 2.444 Å. Im Komplex-Anion $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$ (**C1**) ergibt sich für jedes Nickelatom eine verzerrt trigonal-planare Schwefelkoordination. Das zentrale Sulfid-Schwefelatom hat etwa den gleichen Abstand zu den sechs Nickelatomen (2.183 Å).^[33,57]

1.1.8 Elektrochemische Eigenschaften der Nickel-Thiolat-Komplexe

Um eine Aussage über die elektrochemischen Eigenschaften der neutralen und anionischen Nickel-Komplexe zu machen, hat sich die Cyclovoltammetrie als eine schnelle und einfache Methode bewährt.^[58] Während mehrkernige cyclische Nickel-Thiolat-Komplexe, die die allgemeinen Formel $[\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n}]$ ($n=4-6$) haben, reversibel oxidiert werden, konnten die offenkettigen Komplex-Anionen, die die Zusammensetzung $[\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n+2}]^{2-}$ ($n=2,3$ und 6) haben, nur irreversibel oxidiert werden. Durch diese Eigenschaft konnte die cyclischen Neutralkomplexe $[\text{Ni}_4(\text{S}'\text{Pr})_8\text{Br}]$ und $[\text{Ni}_4(\text{S}'\text{Pr})_8\text{I}]$ synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Verbindungen weisen formal ein dreiwertiges Nickelion auf, das durch eine axiale Bindung zu dem Halogenatom seine quadratischplanare Koordinationsgeometrie zur tetragonalen Pyramide erweitert hat.^[59]

Die Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ und $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9]$, die käfigartige Nickel-Thiolatcluster enthalten, zählen auch zu den anionischen Nickelkomplexen mit

monofunktionellen Thiolatliganden. Im Gegensatz zu den offenkettigen Komplex-Anionen zeigen diese Verbindungen einen reversiblen Oxidationspeak und dieser Peak liegt ca. 1 V unter dem der Ni(II)-Neutralkomplexe. Bei +0.36 bzw. +0.31 V erfahren diese Nickel-Thiolat-Komplexe eine irreversible Oxidation, die wahrscheinlich zu einer Zerstörung der Cluster führt.^[59]

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit, die auch eine Fortsetzung meiner in der Diplomarbeit begonnenen Forschung ist, sollte die Chemie der Nickel-^{tert}butanthiolate untersucht werden mit den Schwerpunkten bei der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat Chemie, bei der bioanorganischen Chemie und der Strukturchemie.

Die einleitende Literaturübersicht zeigt, dass es nur sehr wenige Nickelkomplexe mit gesättigten Alkanthiolatliganden gibt, in denen das Metallzentrum in einer Oxidationsstufe kleiner als +II vorliegt. Besonders solche Komplexverbindungen, die bei gleicher Ligandierung Nickel in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen erhalten, sind bisher sehr selten. Außerdem sind solche niedervalente Nickel-Thiolat-Komplexe nicht genügend untersucht worden. Davon ausgehend können nachfolgende Fragestellungen abgeleitet werden:

- Können mit sterisch anspruchvollen ^{tert}ButanThiolatliganden sowohl niedervalente Nickel-Komplexe mit trigonal-planarer Koordination des Nickels als auch solche mit tetraedrischer Koordination erhalten werden?
- Können noch höherkernige niedervalente Nickel-Verbindungen synthetisiert werden?
- Welchen Einfluss haben die Variation der Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen im Rahmen der Synthese von reduzierten Nickel-Thiolat-Clustern auf Struktur, Koordinationsgeometrie und Oxidationszustände?
- Ist es möglich, die Oxidations- und Reduktionsprodukte der Nickel-Thiolat-Komplexe zu isolieren?

Bei der Untersuchung der Reaktionen und der entsprechenden Reaktionsprodukte wird der methodische Schwerpunkt auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt. Demzufolge ist es notwendig, dass die synthetisierten Verbindungen in Form von Einkristallen, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, isoliert werden. Elektrochemische Untersuchungen sollen Aussagen über die Reaktivität der erhaltenen Verbindungen ermöglichen. Außerdem sollen sie durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines zu den Arbeitsmethoden

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der synthetisierten Verbindungen und zum Teil auch der Ausgangsverbindungen wurden alle Experimente in geschlossenen Glasapparaturen mittels Schlenk-Techniken oder in Handschuhboxen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas dienten Stickstoff (*Messer* > 99.9 %) und Argon in einer Handschuhboxen (*Messer* > 99.9%).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung absolutiert (siehe 3.1.2) und gründlich entgast. Die dargestellten Natrium- und Lithiumsalze der Thiole wurden in trockener Stickstoffatmosphäre gelagert. Das verwendete wasserfreie Nickelsalz (NiCl_2) wurde in fest verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und direkt für die Synthese verwendet. Filtrationen wurden i.a. mit Umkehrfritten durchgeführt, um der Kontakt mit der Atmosphäre möglichst gering zu halten.

3.1.1 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden entweder in Form der handelsüblichen Produkte eingesetzt oder eigens mit einigen weiteren Reinigungsschritten dargestellt:

2-Methyl-2-propanthiol (*Acros*, ≥ 99%)

Natrium (*Aldrich*, ≥ 99.95%)

Lithium (*Merck*, ≥ 97%)

Magnesium (*Fluka*, ≥ 99.5%)

Nickel(II)chlorid·6H₂O (*Fluka*, ≥ 98%)

Tetraphenylphosphoniumbromid (*Fluka*, ≥ 99%)

Benzyltriethylphosphoniumchlorid (*Fluka*, ≥ 98%)

Bis-(triphenylphosphoranylidene)-aminiumchlorid (*Fluka*, ≥ 98%)

3.1.2 Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel werden unter Inertgas Atmosphäre wie unten beschrieben absolutiert.

Methanol (*Merck*, 99.8 %)

Methanol wurde über Magnesiumspäne über Nacht unter Rückfluss gekocht und abdestilliert.

Acetonitril (*Merck*, 99.8 %)

Acetonitril wurde über Nacht unter Rückfluss über Calciumhydrid gekocht und abdestilliert.

Tetrahydrofuran (*Fluka*, \geq 99.8 %)

Tetrahydrofuran (THF) wurde über Nacht unter Rückfluss über Natrium-Kalium-Legierung gekocht und abdestilliert.

Diethylether (*Fluka*, \geq 99.8 %)

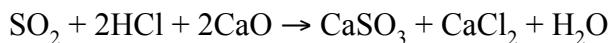
Diethylether über Natrium-Kalium-Legierung gekocht und abdestilliert.

3.2 Ausgangsverbindungen

3.2.1 Präparation der Ausgangsverbindungen

3.2.1.1 Absolutierung von NiCl_2

250 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde in einem 1-L-Rundkolben vorgelegt und vorsichtig tropfenweise mit frisch destilliertem SOCl_2 umgesetzt. Die Zugabe erfolgte, bis der Feststoff gerade mit der Flüssigkeit bedeckt war. Die Apparatur wurde mit einem Dimrothkühler mit CaCl_2 -Trockenrohr versehen und für 12 h zum Rückfluss erhitzt. Bei der Zugabe konnte eine leichte Abkühlung des Kolbens beobachtet werden. Der Flüssigkeitsstand sank im Verlauf der Absolutierung, so dass SOCl_2 nachgegeben werden musste. Die Farbe des ursprünglich grünen Reaktionsgemisches schlug im Verlauf der Reaktion nach gelb um. Um das überschüssige SOCl_2 im Hochvakuum abzuziehen, wurde der Kühler durch ein Übergangsstück mit Hahn und Olive ausgetauscht. Manipulationen an der Apparatur waren unkritisch, wenn genügend SOCl_2 vorlag; eindringende Feuchtigkeit reagierte sofort mit SOCl_2 . Die Vakuumlinie war sowohl mit $\text{N}_2(\text{liq})$ -Tieftemperaturfallen als auch mit einer CaO -Falle ausgestattet. Dies war notwendig, um einerseits SOCl_2 auszufrieren, andererseits die durch Hydrolyse entstehenden Gase SO_2 und HCl abzufangen.



Die CaO -Falle diente beim Abziehen außerdem als Indikator für die Vollständigkeit des Entfernens. Erwärmte sich die Falle nicht weiter, war alles SOCl_2 abgezogen worden. Das NiCl_2 verblieb als rieselfähiges, gelbes Pulver. Anschließend wurde NiCl_2 in abs. Methanol aufgenommen und mit abs. Diethylether gefällt.

3.2.1.2 Synthese von Natrium *tert*Butanthiolat

15 g (0.65 mol) Natrium werden in großen Stücken in 300 ml abs. THF gegeben und mit 45 g (0.5 mol) 2-Methyl-2-propanthiol ($\text{HS}'\text{Bu}$) versetzt. Anschließend wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird die Reaktionsmischung zwei Stunden erhitzt. Nach Abkühlen des Lösungsmittels wird das ausgefallene farblose $\text{NaS}'\text{Bu}$ abfiltriert und das überschüssige Natrium mit einer Pinzette entfernt. Das Produkt wird mit Diethylether gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse ($\text{NaS}'\text{Bu}$): 112.17 g mol⁻¹

Ausbeute: 51.23 g; 91.3 % (bezogen auf $\text{HS}'\text{Bu}$)

3.2.1.3 Synthese von Lithium *tert*Butanthiolat

Zu einer Lösung von 3.98 g (0.5 mol) LiH in 300 ml abs. THF werden langsam 49 g (0.54 mol) 2-Methyl-2-propanthiol (HS'Bu) gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird die Lösung für 2 Stunden erhitzt, die Hälfte des Lösungsmittels mit einer Vakuumpumpe abgezogen und der ausgefallene farblose Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird mit wenigen Mengen Diethylether gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse (LiS'Bu): 96.12 gmol^{-1}

Ausbeute: 41.7 g; 86.7 % (bezogen auf HS'Bu)

3.2.1.4 Synthese von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 5.20 g (59 mmol) 3-Hydroxy-2-Butanon und 9.46 g (59 mmol) N,N'-diisopropylthioharnstoff in 100 ml 1-Hexanol vorgelegt und für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach hellgelb verfärbt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand aus 60 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (1:1) umkristallisiert. Nach der Filtration wurde der leicht gelbe Rückstand zunächst mit insgesamt 30 ml kaltem Ethanol/Wasser-Gemisch und dann mit insgesamt 10 ml Diethylether nachgewaschen.

Molmasse (1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion): 212.35 gmol^{-1}

Ausbeute: 7.18 g

3.2.1.5 Synthese von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

In einem Schlenkkolben werden 1.01 g (4.78 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion in 30 ml THF gelöst und unter Rühren bei 0°C mit 0.486 mg (12.42 mmol) Kalium versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann das ausgefallene Kaliumsulfid abgefiltert. Das klare farblose Filtrat wurde im Hochvakuum eingeengt. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde als farbloses Pulver erhalten.

Molmasse (1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden): 180.29 gmol^{-1}

Ausbeute: 0.73 g (84.68 % der theor. Ausbeute)

3.2.1.6 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-imidazoliumiodid

21.3 ml (267 mmol) N-Methylimidazol werden in 150 ml 2-Propanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 17.3 ml (280 mmol) Iodmethan versetzt. Die Mischung wird 8 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält das 1,3-Dimethylimidazoliumiodid als farblosen Feststoff.

Ausbeute 57 g (96% der theor. Ausbeute)

3.2.1.7 Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-imidazol-2-yliden

1.12 g (5 mmol) 1,3-Dimethylimidazoliumiodid werden in 10 ml THF suspendiert und auf ca. -80°C abgekühlt. Es werden 2 ml (5 mmol) Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei -80°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird filtriert und das erhaltene farblose Filtrat wird sofort weiter umgesetzt.

Molmasse (1,3-Dimethyl-4,5-imidazol-2-yliden): 96.132 gmol⁻¹

3.3 Untersuchungsmethoden

3.3.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle von Komplex-Verbindungen, deren Strukturen in dieser Arbeit diskutiert werden, mit einer Größe von ca. 0.2 mm bis 0.8 mm wurden in Perflourpolyether auf einer Glaskapillare befestigt und in einem kalten Stickstoffstrom auf ca. 120 K gekühlt. Die Datensammlung erfolgte an einem Röntgendiffraktometer AXS SMART APEX. Die gemessenen Intensitäten wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur (multi-scan, SADABS) durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturamplituden reduziert. Anschließend wurde unter Beachtung der systematischen Auslöschen die Raumgruppe ermittelt.^[60] Die Strukturlösung resultierte unter Anwendung direkter Methoden. Es wurde die Software SMART 5.62, SAINT 6.02, SADABS 2.03, SHELXTL 6.10 (Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA) verwendet. Erhaltene Startmodelle konnten durch wiederholte Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Dabei wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Funktion $R = \sum w(F_0^2 - F_c^2)$ minimiert. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Ni, S, N, O, C,) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden einschlägigen Tabellenwerken entnommen.^[61] Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Messwerte dienten die Residualwerte, welche folgendermaßen definiert sind:

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$
$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)}{\sum w(F_0^4)}}$$

3.3.2 Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektren wurden auf einem Gerät der Firma *Perkin-Elmer* (UV-VIS Spektrometer Lambda 45) aufgenommen. Die Messung erfolgte in gasdicht verschlossenen Quarzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm gegen reines Lösungsmittel als

Referenz. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetztes wurde die gemessene Extinktion E in den Molaren Extinktions-Koeffizienten ϵ umgerechnet.

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

3.3.3 Cyclovoltammetrie

Die CV-Messungen wurden im Messzellenstand Metrohm E 505 mit 10 ml Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Als Potentiostat fand das Modell VersaStat der Firma EG & G in Verbindung mit dem PC-Programm Electrochemical Analysis Software 3.0 Model 250 der gleichen Firma Verwendung. Die Dreielektrodenanordnung wurde durch eine Graphitelektrode als Arbeitselektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung in absolutem Ethanol als Referenzelektrode verwirklicht. Alle Lösungen wurden in einer Inertgasbox abgefüllt. Als Leitelektrolyt wurden Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat ($[\text{NBu}_4]\text{[PF}_6]$, $c = 0.2$ mol/L; electrochemical grade Firma Fluka) zum verwendeten Acetonitril gegeben. Die formalen Redoxpotentiale E ergaben sich aus $E = (E_{p,\text{ox}} + E_{p,\text{red}})/2$ und wurden anhand des Bezugssystems E (Ferrocenium/Ferrocen) = 400 mV vs. NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.^[62,63]

• **ϵ** : molarer Extinktionskoeffizient; **c** : Konzentration; **d** : Schichtdicke

3.4 Synthese der niedervalenten Nickel-^{tert}-Butanthiolat- Komplexe

3.4.1 Synthese von $[\text{BzEt}_3\text{N}] [\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]$

12.5 mmol (1.4 g) Natrium-^{tert}Butanthiolat wurden in einem Gemisch aus 30 mL Acetonitril und 5 mL Methanol gelöst, dann mit 3 mmol (0.39 g) NiCl_2 versetzt. Nach 1 h Rühren wird die rot-braune Reaktionslösung mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Dann wird in das Reaktionsgemisch unter Rühren 4 mmol (0,91 g) Benzyltriethyl-ammoniumchlorid gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-braun nach schwarz-braun. Nach zwei bis drei Wochen Aufbewahren bei -25 °C kristallisieren schwarze viereckige Kristalle aus.
0,06 g (10.4 % bezogen auf NiCl_2)

3.4.2 Synthese von $[\text{BzEt}_3\text{N}] [\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$

12.5 mmol (1.4 g) Natrium-^{tert}Butanthiolat wurden in einem Gemisch aus 30 mL Acetonitril und 3 mL Methanol gelöst, dann mit 2.5 mmol (0.32 g) NiCl_2 versetzt. Nach 1 h Rühren wird die rot-braune Reaktionslösung mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Dann wird in das Reaktionsgemisch unter Rühren 1.71 g (3 mmol) Bis-(triphenylphosphoranylid)-ammoniumchlorid gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-nach nach dunkel-rot. Nach zwei bis drei Wochen Aufbewahren bei -25 °C kristallisieren schwarze nadelförmige Kristalle aus.

0,17 g (35 % bezogen auf NiCl_2)

3.4.3 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3 [\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2 [\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$

12.5 mmol (1.4 g) Natrium-^{tert}Butanthiolat wurden in einem Gemisch aus 30 mL Acetonitril und 3 mL Methanol gelöst, dann mit 2.5 mmol (0.32 g) NiCl_2 versetzt. Nach 1 h Rühren wird die rot-braune Reaktionslösung mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Dann wird in das Reaktionsgemisch unter Rühren 1.71 g (3 mmol) Bis-(triphenylphosphoranylid)-ammoniumchlorid gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-nach nach dunkel-rot. Nach zwei bis drei Wochen Aufbewahren bei -25 °C kristallisieren schwarze nadelförmige Kristalle aus.

0,26 g (41 % bezogen auf NiCl_2)

3.4.4 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$

12.5 mmol (1.4 g) Natrium-*tert*Butanthiolat wurden in einem Gemisch aus 30 mL Acetonitril und 10 mL Methanol gelöst, dann mit 2.5 mmol (0.32 g) NiCl_2 versetzt. Nach 1 h Rühren wird die rot-braune Reaktionslösung mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Dann wird in das Reaktionsgemisch unter Rühren 1.71 g (3 mmol) Bis-(triphenylphosphoranylid)-ammoniumchlorid gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-nach nach schwarz-rot. Nach zwei bis drei Wochen Aufbewahren bei -25 °C kristallisieren nadelförmige Kristalle aus.

0,21g (37 % bezogen auf NiCl_2)

3.4.5 Synthese von $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$

12.5 mmol (1.2 g) Lithium-*tert*Butanthiolat wurden in einem Gemisch aus 30 mL Acetonitril und 10 mL Methanol gelöst, dann mit 2.5 mmol (0.32 g) NiCl_2 versetzt. Nach 1 h Rühren wird die rot-braune Reaktionslösung mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Anschließend wird in das Reaktionsgemisch 40 mL Methanol gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-nach nach grün-schwarz. Nach zwei bis drei Monaten Aufbewahren bei RT kristallisieren schwarze viereckige Kristalle aus.

0,011 g (≤ 3 % bezogen auf NiCl_2)

3.4.6 Synthese von $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}'\text{Bu})_{15}]$

Die Verbindung $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}'\text{Bu})_{15}]$ kristallisiert nach vier bis fünf Monaten neben dem achtkernigen Komplex $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ in Form schwarzer Nadeln.

Ausbeute: nicht quantifizierbar

3.4.7 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}'\text{Bu})_{10}]$

6.25 mmol (0.6 g) Lithium-*tert*-buthanthiolat und 1 mmol (0.23 g) NiBr_2 werden in 30 ml Acetonitril suspendiert und für zwei Stunden gerührt. Die dunkel grüne Reaktionslösung wird über eine Fritte (P4) filtriert. Zur Reaktionslösung werden unter Rühren 1.71 g (3 mmol) Bis-(triphenylphosphoranylid)-ammoniumchlorid gegeben. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von dunkel grün nach schwarz-rot. Nach Aufbewahren im Tiefkühlschrank bei -25°C kristallisieren innerhalb von 4 Wochen schwarze nadelförmige Kristalle aus.

0,005g (≤ 4 % bezogen auf NiCl_2)

3.5 Synthese von Nickel(II)-Komplexe mit gemischter Thiolat und NCC Carben-Ligandensphäre

3.5.1 Synthese von $\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2$

5 mmol 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden gelöst in 40 mL THF werden mit 0,13 mmol (0,24 g) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min. gerührt. Anschließend mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Nach vier Monaten Aufbewahrung bei Raumtemperatur kristallisieren aus der rot-braunen Lösung nadelförmige schwarze Kristalle aus.

0.005 g ($\leq 4\%$ bezogen auf 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)

3.5.2 Synthese von $\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{-NHC})_5$

2 mmol 1,3-Dimethyl-4,5-imidazol-2-yliden in 4 mL THF wurde mit 0,065 mmol (0,12 gr) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min. gerührt. Anschließend mit einer Glasfritte der Porengröße 4 (P4) filtriert. Nach zwei Monaten Aufbewahrung bei Raumtemperatur kristallisieren aus der rot-braunen Lösung blockförmige rote Kristalle aus.

Ausbeute: nicht quantifizierbar.

3.5.3 Synthese von $\text{Ni}(\text{S}'\text{Bu})_2((^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2$

Die Verbindung $\text{Ni}(\text{S}'\text{Bu})_2((^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2$ kristallisieren nach vier bis fünf Monaten neben die vierkernige Komplex $\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2$ aus dieselben rot-braunen Lösung als blockförmige rote Kristalle aus.

0.21 g (28 % bezogen auf 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)

4 Ergebnisse

4.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]$ (1)

Die Verbindung **1** kristallisiert aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.2048(12)$, $b = 13.974(15)$ und $c = 15.2121(16)$ Å sowie $\alpha = 90.689(2)$, $\beta = 107.558(2)$ und $\gamma = 93.579(2)^\circ$ bestimmt. Die endgültige Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0473$, $wR2 = 0.1099$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 3 entnommen werden.

Ergebnisse

Tabelle 3: [BzEt₃N][Ni₅S(S'Bu)₅] (1) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₃₄ H _{68.50} N _{1.50} Ni ₅ S ₆
Formalgewicht	984.31
Messtemperatur	123 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 11.205(4) Å b = 13.974(5) Å c = 15.212(5) Å β = 107.56(1)°
Volumen der Elementarzelle	2265.3 Å ³
Z	2
D _x	1.443 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.340 mm ⁻¹
F(000)	1038
Kristallgröße	0.40 x 0.35 x 0.20 mm
Messbereiche	1.91 bis 26.50°
Index-Bereiche	-13 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	16858
davon unabhängig	9290 [R(int) = 0.0372]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.899 und 0.560
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	9290 / 20 / 513
Goodness-of-fit	1.002
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0473 / 0.1099
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0698 / 0.1291
Rest-Differenzelektronendichte	0.723 und -0.536 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

Kristalle von **1** enthalten das diskrete Anion der Zusammensetzung $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$ (**1a**) mit idealisierter C_{5v} -Symmetrie. Dieses ist in Abbildung 18 dargestellt. Das gemischtvalente Komplex-Anion von **1** kristallisiert mit dem fehlgeordneten Benzyltriethylammonium Kation.

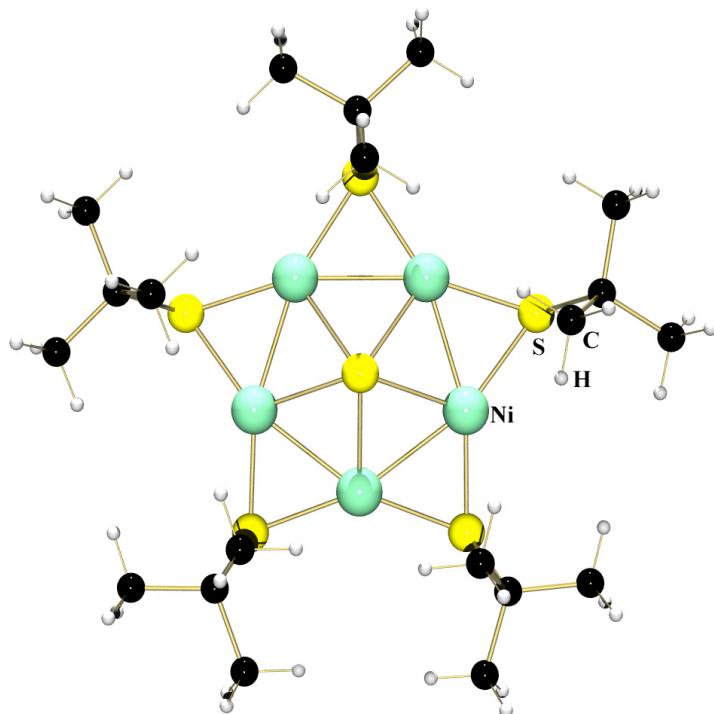


Abbildung 18: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$

In **1a** sind die Nickelatome verzerrt trigonal planar von den drei Schwefelatomen koordiniert (siehe Abb. 4.1). Mit der Herstellung von **3** konnte gezeigt werden, dass solche Verbindungen mit *tert*-Butanthiolatliganden nicht nur unter Verwendung polarer protischer Lösungsmittel sondern auch mit Gemischen aus polaren aprotischen und polaren protischen Lösungsmittel-Gemische hergestellt werden können.

Tabelle 4: Ni- μ_5 -S-Abstände und Ni-Ni Abstände

Abstände			
Ni- μ_5 -S	[Å]	Ni-Ni	[Å]
Ni(1)- μ_5 -S	2.171(4)	Ni(1)-Ni(2)	2.421(3)
Ni(2)- μ_5 -S	2.168(4)	Ni(2)-Ni(3)	2.431(2)
Ni(3)- μ_5 -S	2.167(4)	Ni(3)-Ni(4)	2.418(2)
Ni(4)- μ_5 -S	2.169(4)	Ni(4)-Ni(5)	2.426(3)
Ni(5)- μ_5 -S	2.164(4)	Ni(5)-Ni(1)	2.403(2)
Mittelwert	2.168 (4)	Mittelwert	2.420 (2)

Der Kern des Komplex-Anions **1a** besteht aus einer Ni_5S_6 -Einheit (**1b**). Die fünf Nickelatome, die die Ecken eines regelmäßigen Fünfecks besetzen, bilden mit einem μ_5 -koordinierten überkappenden Sulfid-Liganden (S_Z) eine flache fünfseitige Pyramide. Daneben ist jede einzelne Kante des Nickel-Fünfecks symmetrisch durch jeweils einen Thiolatschwefelliganden (S_T) verbrückt (siehe Abb. 5). Jedes Nickelatom ist von diesen Schwefelatomen trigonal-planar umgeben ($1 \times \mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}, 2 \times \mu\text{-S}_{\text{Thiolat}}$).

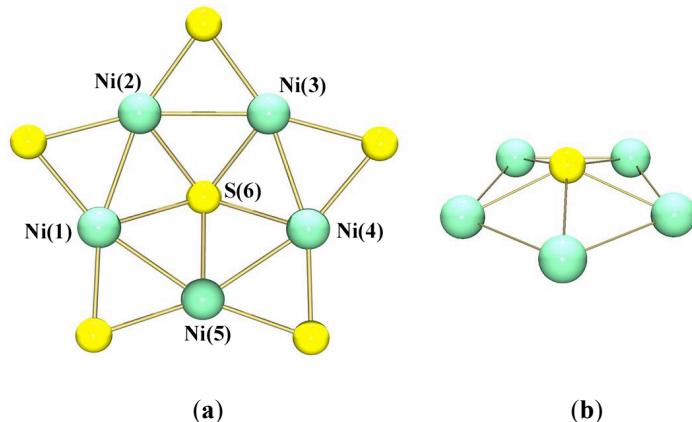


Abbildung 19: (a) Ni_5S_6 -Gerüst (b) Ni_5S -Einheit

In **1a** betragen die individuellen $\text{Ni}-\mu_5\text{-S}$ -Abstände zwischen $2.164(1)$ und $2.171(1)$ Å. Die Winkel um den zentralen μ_5 -Sschwefelligand betragen gemittelt 67.9° und 129.2° . Der mittlere S-Ni-S-Winkel beträgt in **1a** 110.96° . Andererseits betragen die mittleren Werte der von den μ -verbrückenden Thiolatschwefelatomen eingeschlossenen Winkel 138.4° . Diese Winkel sind stark aufgeweitet.

Tabelle 5: $\text{Ni}-\mu_5\text{-S}-\text{Ni}$ Winkel in **1a**

Winkel [°]	Winkel [°]		
$\text{Ni}(5)\text{-S}(6)\text{-Ni}(2)$	$127.91(2)$	$\text{Ni}(3)\text{-S}(6)\text{-Ni}(4)$	$67.34(1)$
$\text{Ni}(5)\text{-S}(6)\text{-Ni}(3)$	$129.27(2)$	$\text{Ni}(5)\text{-S}(6)\text{-Ni}(1)$	$68.24(1)$
$\text{Ni}(3)\text{-S}(6)\text{-Ni}(1)$	$130.21(2)$	$\text{Ni}(3)\text{-S}(6)\text{-Ni}(2)$	$67.83(1)$
$\text{Ni}(4)\text{-S}(6)\text{-Ni}(1)$	$129.50(2)$	$\text{Ni}(2)\text{-S}(6)\text{-Ni}(1)$	$68.12(4)$
$\text{Ni}(2)\text{-S}(6)\text{-Ni}(4)$	$128.92(2)$	$\text{Ni}(5)\text{-S}(6)\text{-Ni}(4)$	67.9
Mittelwert	$129.2 (2)$	Mittelwert	$67.81(1)$

Entlang der Kante des Fünfecks betragen die mittleren Nickel-Nickel-Abstände in dem Komplex-Anion ca. 2.420 Å. Es deutet in Übereinstimmung mit einem Elektronen-

delokalisierten System auf Metall-Metall-Bindungen hin. In diese fünfkernigen Clustersystem beträgt die mittlere Oxidationsstufe des Nickels +1.2.

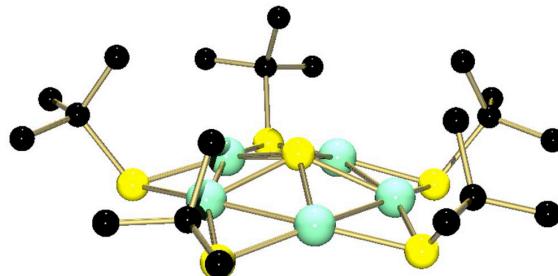


Abbildung 20: Struktur von **1a** (ohne H-Atome)

Die fünf ^tBu ylreste der μ -Thiolatschwefelatome stehen axial in Richtung der Pyramidenspitze. In **1a** beträgt der durchschnittliche Winkel an den Thiolatschwefelatomen ($\text{C}-\text{S}_\text{T}-\text{Ni}$) 112.7° und ist im Einklang mit einer sp^3 -Hybridisierung des Schwefels. Der mittlere $\text{Ni}-\mu-\text{S}-\text{Ni}$ Winkel beträgt 68.16° . Dieser ist im Vergleich zu dem $\text{C}-\text{S}_\text{T}-\text{Ni}$ -Winkel spitzer.

Das Komplex-Ion $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$ aus Kristallen von **1** ist wegen seines μ_5 -verbrückenden Schwefel-Ligand ein besonders interessanter Cluster. Erstmals wurde dieses Komplex-Ion im Jahre 1996 von A. Müller aus einer unübersichtlichen Reaktion erhalten. Damals wurde als Ausgangsmaterial $\text{NaS}'\text{Bu}$, NiCl_2 und PPh_4Br eingesetzt; in einem weiteren Ansatz wurde $[\text{Ni}_2(\text{S}'\text{Bu})_6]\text{Na}_2\cdot 4\text{MeCN}$ und PPh_4Br verwendet. Die im Endprodukt $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4]_2[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]_2\cdot \text{C}_6\text{H}_6\cdot \text{MeCN}$ (**1c**) enthaltenen OPPh_3 -Liganden stammen höchstwahrscheinlich aus der *in situ* ablaufenden Hydrolyse der PPh_4^+ -Ionen, die dem Reaktionssystem als PPh_4Br hinzugefügt wurden. Auch das zweite Hydrolyse-Produkt Benzol wird zusammen mit Acetonitril in das Kristallgitter von **1c** eingebaut. Die Hydrolyse-Reaktion wird wahrscheinlich durch das langsame Eindringen von Wasser ausgelöst, das über gefettete Schliffverbindungen langsam in das ursprünglich wasserfreie System eindiffundiert.^[53,58] Es ist auch möglich, dass eine vorher im Reaktionssystem vorhandene Verunreinigung (H_2O etc.) zu diesem Ergebnis geführt haben kann.

Kürzlich konnte in der Nickel-Schwefel-Clusterchemie ein strukturell verwandter Komplex mit einem vergleichbaren Ni_5S_6 -Gerüst hergestellt werden. Im Nickelkomplex $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}'\text{Bu}_3)_5]$ (**3**) liegt das Nickel in der formalen Oxidationsstufe von +1.4 vor. **3** wurde unter extremeren Reaktionsbedingungen (130°C , 22 Stunden Reaktionszeit) als **1** und **1c** (bei RT durchgeführt und bei minus 25°C gelagert) hergestellt.^[54]

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **1** im Bereich von 800 bis 200 nm ist in der Abb. 19 dargestellt. Zur Aufnahme dieses Spektrums wurde eine Konzentrationsreihe von 10^{-4} , 10^{-5} und 10^{-6} molaren Lösungen der fünfkernigen Verbindung in MeCN verwendet.

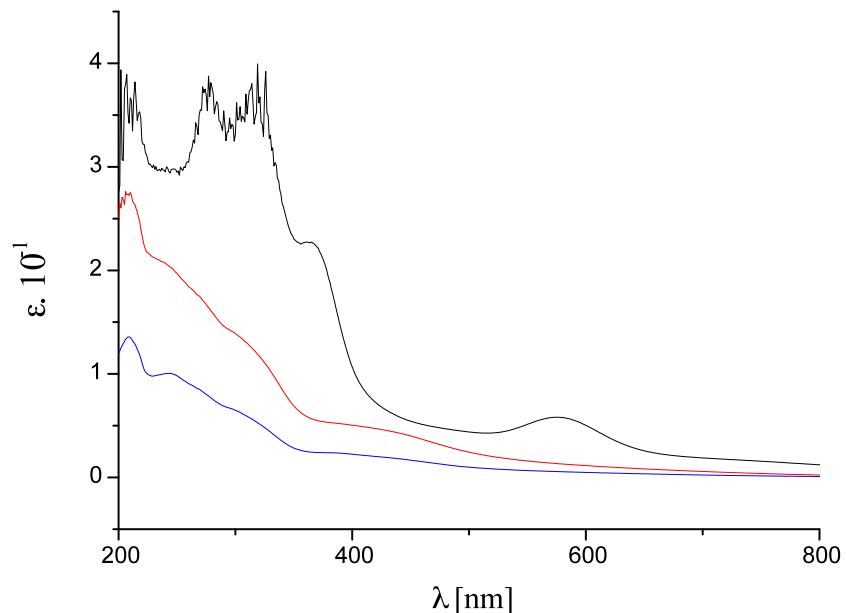


Abbildung 21: $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ Elektronenspektrum in MeCN

Das erste Spektrum zeigt eine ausgeprägte Bande bei 576 sowie eine Schulter bei 363 nm. Das zweite Spektrum zeigt zwei breite Schultern, deren Mittelpunkte etwa bei 312 und 258 nm liegen. Das dritte Spektrum zeigt bei ca. 209 nm eine Bande.

Cyclovoltammetrie

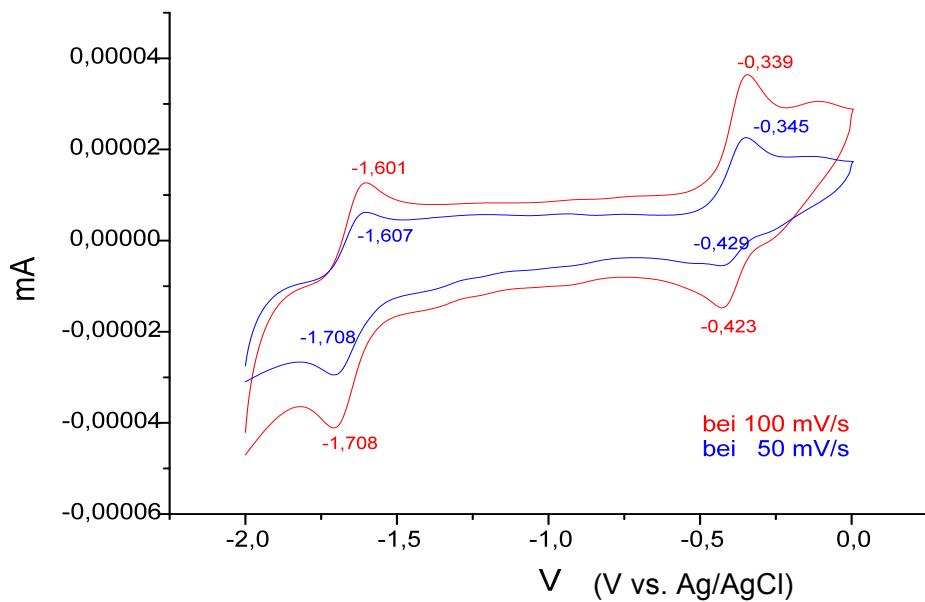


Abbildung 22: Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN

Von der Verbindung **1** wurde ein Cyclovoltammogramm im Bereich von -2.5 bis 0 mV (Scangeschwindigkeit 100 und 50 mV/sec; V vs. SCE) aufgenommen. Als Leitsalz wurde $[\text{NBu}_4]\text{[PF}_6]$ (0.2 mol/L in MeCN) verwendet. Dieses CV zeigt zwei quasireversible Oxidationspeak im Bereich von -1.7 bis -1.6 mV und -0.42 bis -0.33 mV.

4.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8] \cdot 2\text{MeCN}$ (2)

Die Verbindung **2** kristallisiert aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch in der monoklinen Raumgruppe Cc . Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.07(3)$, $b = 24.016(4)$ und $c = 19.764(4)$ sowie $\alpha = 90$, $\beta = 100.86(1)$, $\gamma = 90(1)$ $^\circ$ bestimmt. Die endgültige Verfeinerung konvergierte zu $\text{R}_1 = 0.0477$, $\text{wR}_2 = 0.1048$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6: [BzEt₃N][Ni₇S(S'Bu)₈]·2MeCN (2) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₄₉ H ₁₀₀ N ₃ Ni ₇ S ₉
Formalgewicht	1430.83
Messtemperatur	123 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	a = 14.070(3) Å b = 24.016(4) Å c = 19.764(4) Å β = 100.86(1)°
Volumen der Elementarzelle	6559(2) Å ³
Z	4
D _x	1.449 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.285 mm ⁻¹
F(000)	3020
Kristallgröße	0.48 x 0.45 x 0.38 mm
Messbereiche	1.70 bis 27.48°
Index-Bereiche	-18 ≤ h ≤ 18, -31 ≤ k ≤ 31, -25 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	26620
davon unabhängig	12926 [R(int) = 0.0603]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.4772 und 0.4068
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	12926 / 2 / 615
Goodness-of-fit	1.020
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0477 / 0.1048
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.072 / 0.1293
Rest-Differenzelektronendichte	0.945 und -0.651 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Elementarzelle von **2** liegen das Komplex-Ion $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S'Bu})_8]^-$ (**2a**) sowie ein $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ -Ion (**2b**) und zwei nicht koordinierende MeCN-Moleküle vor. Den Aufbau des Komplex-Anions **2a** verdeutlicht Abbildung 20.

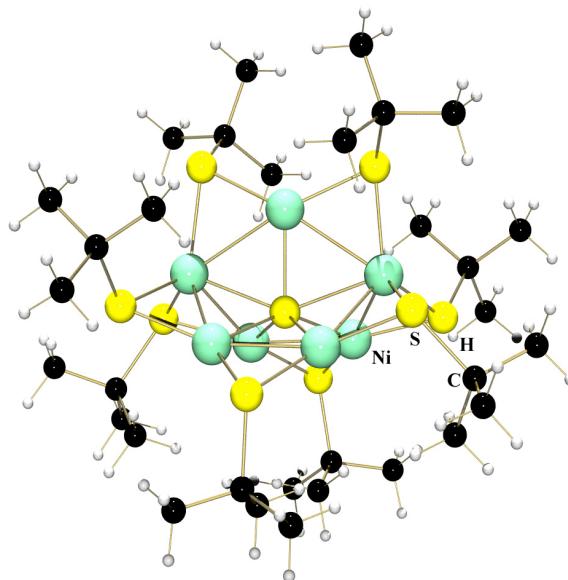


Abbildung 20: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S'Bu})_8]^-$ (**2a**)

Das Clusteranion **2a** ist ein neues Mitglied aus der Klasse der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster-Komplexe. Das Komplexanion **2a** enthält eine Ni_7S_9 -Clustereinheit, dessen neuartiges Ni_7 -Metallgerüst einem Metall-Analogon des Norbornans entspricht. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **2a** beträgt $+9/7$, der Komplex enthält also formal zwei $\text{Ni}(\text{II})$ - und fünf $\text{Ni}(\text{I})$ -Ionen. Neben dieser ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufe verfügt dieser Cluster mit dem zentralen siebenfach koordinierten Sulfid-Liganden über ein weiteres außergewöhnliches Strukturmerkmal. Dieses Komplex-Ion liefert das erste Beispiel für ein μ_7 -Chalkogenidion in einem Metalla-Norbornan-Käfig. Im Komplex-Anion **2a** liegen die individuellen Nickel-Nickel-Abstände, deren Mittelwert 2.473 \AA ist, zwischen $2.3837(11)$ und $2.5905(12) \text{ \AA}$. Der mittlere Metall-Sulfid-Schwefel-Abstand beträgt 2.227 \AA jedoch liegen die Nickel-Sz-Abstände zwischen $2.127(2) \text{ \AA}$ und $2.35(2) \text{ \AA}$. Die Metall-Metall und Nickel- μ_7 -Sulfid-Schwefel-Abstände sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Nickel-Nickel und Nickel μ_7 -Sulfid-Schwefel Bindungsabstände in **2a**

Abstände [Å]			
Ni-Ni	Abstände	Ni- μ_7 -S	Abstände
Ni(1)-Ni(2)	2.394(1)	Ni(1)-S(9)	2.203(2)
Ni(6)-Ni(7)	2.384(1)	Ni(2)-S(9)	2.191(2)
Ni(3)-Ni(4)	2.590(1)	Ni(3)-S(9)	2.334(2)
Ni(3)-Ni(7)	2.467(1)	Ni(4)-S(9)	2.128(2)
Ni(4)-Ni(5)	2.591(1)	Ni(5)-S(9)	2.353(2)
Ni(5)-Ni(6)	2.458(1)	Ni(6)-S(9)	2.167(2)
Ni(1)-Ni(5)	2.453(1)	Ni(7)-S(9)	2.214(2)
Ni(2)-Ni(3)	2.446(1)		
Mittelwert	2.473 (1)	Mittelwert	2.227 (2)

In der Struktur des Komplex-Anions **2a** liegen drei chemisch verschiedene Nickelatome vor. Die Metallatome, die chemisch unterscheidbar sind, können in drei Arten unterteilt werden.

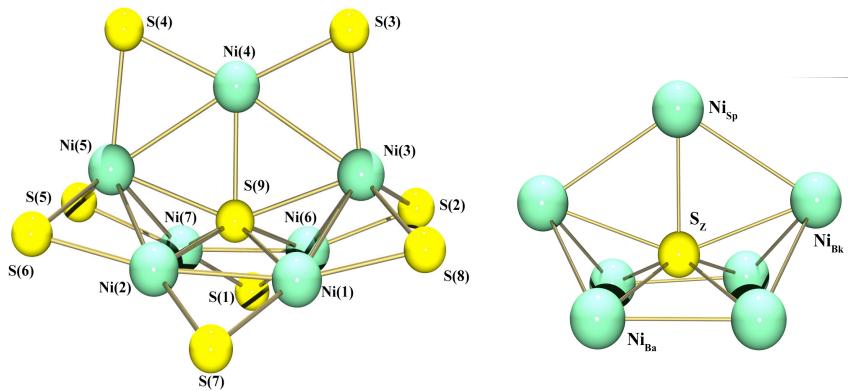


Abbildung 23: Struktur des Ni_7S - und Ni_7S_9 -Gerüstes

Um den chemisch unterschiedlichen Nickelatomen in **2a** Rechnung zu tragen, werden das Metallatom (Ni4), das sich an der Spitze des Metalla-Norbornans befindet, entsprechend Abbildung **23b** folgenden als Spitze (Ni_{Sp}), die beiden anderen Seitennickelatome Ni(3), Ni(5) werden als Brückenkopf (Ni_{Bk}) und die übrigen Nickelatome Ni(1), Ni(2), Ni(6), Ni(7) als Basis (Ni_{Ba}) des Metalla-Norbornans bezeichnet. Schließlich wird das Schwefelatom, das sich im Zentrum des Metallkäfigs befindet, mit der Bezeichnung S_Z definiert. Die Abbildung **23a** und Abbildung **23b** zeigen diese chemisch unterschiedlichen Nickelatome. Die Ni_{Sp}- und

Ni_{Ba} -Atome weisen mit einem μ_7 -Sulfid-Ion S_7 und zwei μ_2 -Thiolat-Schwefelatomen annähernd trigonal-planare Koordination auf. Die Winkel um das zentrale μ_7 -Sulfid-Schwefelatom betragen im Komplex-Anion **3a** zwischen $65.04(5)^\circ$ und $147.44(9)^\circ$. Diese Winkel in dem Anion **3a** finden sich in der Tabelle 8.

Tabelle 8: Die Winkel um den zentralen μ_7 -Sulfid-Ion S_7 im Komplex-Anion **3a**

Ni-S₇-Ni	[°]	Ni-S₇-Ni	[°]	Ni-S₇-Ni	[°]	Ni-S₇-Ni	[°]
Ni(1)-S ₇ -Ni(5)	65.04(5)	Ni(1)-S ₇ -Ni(4)	105.34(7)	Ni(1)-S ₇ -Ni(3)	127.89(8)	Ni(1)-S ₇ -Ni(7)	144.25(9)
Ni(1)-S ₇ -Ni(2)	66.01(5)	Ni(1)-S ₇ -Ni(6)	104.36(7)	Ni(2)-S ₇ -Ni(5)	126.98(7)	Ni(2)-S ₇ -Ni(6)	147.44(9)
Ni(2)-S ₇ -Ni(3)	65.34(5)	Ni(2)-S ₇ -Ni(4)	104.82(8)	Ni(3)-S ₇ -Ni(6)	126.79(7)	Ni(3)-S ₇ -Ni(5)	141.20(8)
Ni(3)-S ₇ -Ni(4)	70.78(6)	Ni(2)-S ₇ -Ni(7)	102.86(7)	Ni(5)-S ₇ -Ni(7)	128.91(8)		
Ni(3)-S ₇ -Ni(7)	65.63(5)	Ni(4)-S ₇ -Ni(6)	107.74(7)				
Ni(4)-S ₇ -Ni(5)	70.43(5)	Ni(4)-S ₇ -Ni(7)	110.38(7)				
Ni(5)-S ₇ -Ni(6)	65.75(5)						
Ni(6)-S ₇ -Ni(7)	65.92(5)						
Mittelwert	66.86 (5)		105.92 (7)			127.64 (8)	144.30(9)

Die beiden Ni_{Bk} -Atome $\text{Ni}(3)$ und $\text{Ni}(5)$ sind jeweils durch drei μ_2 -Thiolat-Schwefelatome und einen μ_7 -Sulfid-Liganden tetraedrisch koordiniert und unterscheiden sich in diesem Merkmal von allen anderen Nickelatomen (Ni_{Ba} und Ni_{Sp}), die hier und in dem fünfkernigen System eine verzerrte trigonal-planare Schwefelumgebung besitzen. Diese tetraedrischen Koordinationen der Ni_{Bk} -Atomen verdeutlicht Abbildung 24.

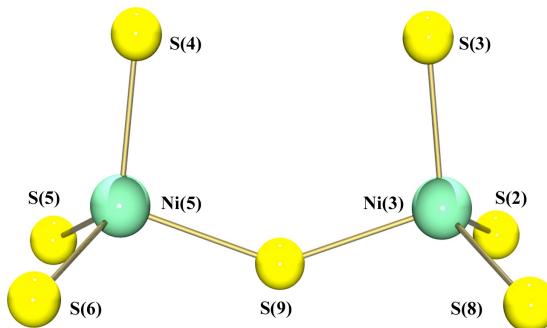


Abbildung 24: Ni_2S_7 -Ausschnitt des Komplex-Anions **2a**

Durch die Orientierung der Alkylreste, wie sie der Abbildung 20 zu entnehmen ist, kommen um die Ni_{Bk} -Atome unterschiedliche Tetraederwinkel zustande. Sie liegen zwischen 102.92° und 116.02° . Während die $\text{S}(3)\text{-Ni}_{\text{Bk}}\text{-S}(9)$ - und $\text{S}(4)\text{-Ni}_{\text{Bk}}\text{-S}(9)$ -Winkel relativ kleiner als Tetraederwinkel sind, sind die $\text{S}(3)\text{-Ni}(3)\text{-S}(8)$ - und $\text{S}(4)\text{-Ni}(5)\text{-S}(5)$ -Winkel größer. Diese

Ergebnisse

und weitere Winkel um die tetraedrisch koordinierten Nickelatome sind in der Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Winkel um die tetraedrisch koordinierten Nickel-Atome in **2a**

S-Ni-S	[°]	S-Ni-S	[°]
S(2)-Ni(3)-S(3)	113.32(7)	S(4)-Ni(5)-S(5)	114.60(7)
S(2)-Ni(3)-S(8)	106.44(6)	S(4)-Ni(5)-S(6)	112.92(7)
S(2)-Ni(3)-S(9)	108.90(6)	S(4)-Ni(5)-S(9)	102.96(7)
S(3)-Ni(3)-S(8)	116.02(7)	S(5)-Ni(5)-S(6)	110.21(7)
S(3)-Ni(3)-S(9)	103.46(6)	S(5)-Ni(5)-S(9)	108.61(6)
S(8)-Ni(3)-S(9)	108.47(7)	S(6)-Ni(5)-S(9)	106.92(7)

4.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{PNP}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (3)

Die Verbindung **3** kristallisiert aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalle bestehen aus $[\text{PNP}]^+$ - Kationen, $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$ und $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]^-$ Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.07(3)$, $b = 24.016(4)$ und $c = 19.764(4)$ sowie $\alpha = 90$, $\beta = 96.44(1)$, $\gamma = 90$ $^\circ$ bestimmt. Die endgültige Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.1456$ $wR2 = 0.2789$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 10: $[\text{PNP}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (3) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{212}\text{H}_{324}\text{N}_3\text{P}_6\text{Ni}_{21}\text{S}_{29}$
Formalgewicht	5364.48
Messtemperatur	293 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P } 2_1/\text{c}$
Gitterkonstanten	$a = 14.357 (2)$ Å $b = 24.589 (3)$ Å $c = 27597 (4)$ Å $\beta = 96.445 (3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	8106 Å ³
Z	4
Kristallgröße	0.28 x 0.26 x 0.21 mm ³
Messbereiche	1.24 bis 27.88°
Index-Bereiche	$-18 \leq h \leq 18, -27 \leq k \leq 27, -35 \leq l \leq 36$
Gemessene Reflexe	79295
davon unabhängig	19318 [R(int) = 0.2157]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.8918 und 0.8594
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	19318 / 0 / 861
Goodness-of-fit	1.113
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.1456 / 0.2789
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.2427 / 0.3178
Rest-Differenzelektronendichte	1.442 und -1.931 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristalle von **3** weisen zwei unterschiedliche siebenkernige Komplex-Anionen und $[\text{PNP}]^+$ -Kationen auf. Die Anionen $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$ (**3a**) und $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]^-$ (**2a**) ordnen sich dabei so an, dass Komplex-Anion **2a** im Verhältnis eins zu zwei neben dem Anion **3a** vorliegt und somit molekulare Aggregate der Zusammensetzung $[\text{PNP}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ vorkommt. Das Metall-Schwefel-Gerüst des Komplex-Anions **3a** unterscheidet sich von **2a** durch einen zusätzlichen $-\text{S}'\text{Bu}$ -Liganden. Durch diesen Liganden entsteht ein deutlicher Unterschied zwischen Komplex-Anion **3a** und **2a**. Der Aufbau des Komplex-Anions **3a** ist in Abbildung 25 dargestellt.

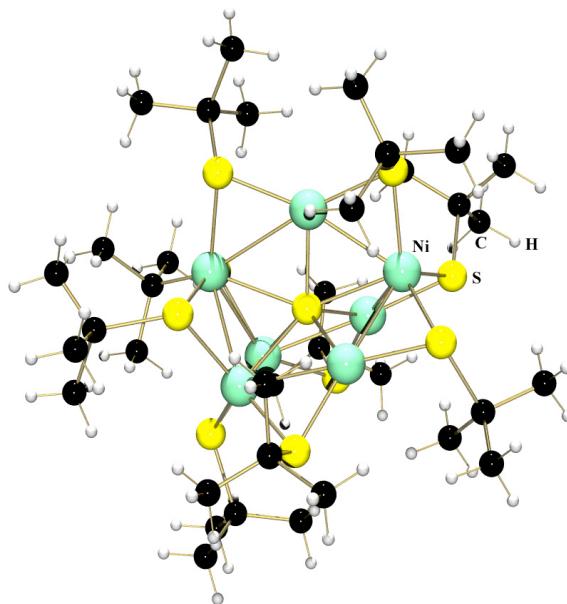


Abbildung 25: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$ (**3a**)

Das Clusteranion **4a** ist ein neues Mitglied aus der Familie der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster-Komplexe. Das Komplex-Anion **3a** besitzt eine Ni_7S_{10} -Clustereinheit, dessen neuartiges Ni_7 -Metallgerüst einem Metall-Analogon des Nortricyclen entspricht. Mit dieser Käfigstruktur ist es ein wichtiges Bindeglied zwischen fünf- und anderen mehrkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexen.

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **3a** beträgt $+10/7$ und kann formal auf drei Ni(II) und vier Ni(I)-Ionen zurückgeführt werden. Dieser Clusteranion verfügt neben der ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufe, wie im Komplex-Anion **2a**, mit dem zentralen siebenfach koordinierten Sulfid-Liganden über ein zusätzliches außergewöhnliches Strukturmerkmal. Somit ist das Clusteranion **3a** das erste Beispiel für ein μ_7 -Chalkogenidion in einem Metalla-Nortricyclen-Käfig. Den Aufbau dieses Clusteranions verdeutlicht Abbildung 26:

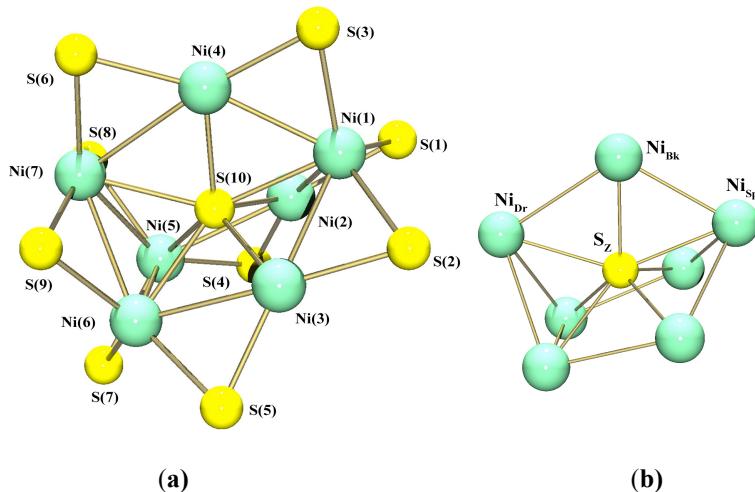


Abbildung 26: Struktur des Ni_7S_9^- (a) und Ni_7S -Gerüstes (b)

Der Cluster-Komplex **3a** enthält drei chemisch unterschiedliche Nickelatome. Diese drei chemisch unterscheidbaren Nickelatomarten können folgendermaßen identifiziert werden: eine Art an der Spitze (Ni_{Sp}), eine zweite in der Ebene darunter (Ni_{Bk} : Brückenkopf-Nickelatome) sowie eine dritte in der darauf folgenden Ebene (Ni_{Dr} : Dreieck-Nickelatome) des Metalla-Nortricyclens. Die Abbildung 26 a und b zeigen diese chemisch unterschiedlichen Nickelatome. Die drei Ni_{Dr} -Atome und das Ni_{Sp} -Atom in **3a** sind wie die Ni_{Bk} -Atome in **2a** tetraedrisch koordiniert. Damit unterscheiden sich diese Nickelatome von Ni_{Bk} -Atomen, die eine verzerrt trigonal-planare Schwefelumgebung besitzen.

Die mittlere Nickel-Nickel Bindungslänge beträgt im Clusteranion der Verbindung **3a** 2.595 Å, wobei jedoch Unterschiede zwischen den $\text{Ni}_{\text{Bk}}\text{-Ni}_{\text{Sp}}$ -Abständen, deren Mittelwert 2.495 Å beträgt, den $\text{Ni}_{\text{Bk}}\text{-Ni}_{\text{Sp}}$ -Abständen, deren Mittlerer Abstand um 2.618 Å liegt und den $\text{Ni}_{\text{Dr}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ -Abständen mit einem Mittelwert von 2.672 Å zu beobachten sind.

Ergebnisse

Tabelle 11: Nickel-Nickel und Nickel μ_7 -Sulfid-Schwefel Bindungsabstände in **3a**

Abstände			
Ni-Ni	[Å]	Ni- μ_7 -S	[Å]
Ni(1)-Ni(2)	2.502(2)	Ni(1)-S(10)	2.336(4)
Ni(1)-Ni(3)	2.521(2)	Ni(2)-S(10)	2.185(4)
Ni(1)-Ni(4)	2.469(2)	Ni(3)-S(10)	2.136(3)
Ni(2)-Ni(5)	2.598(4)	Ni(4)-S(10)	2.158(4)
Ni(3)-Ni(6)	2.557(2)	Ni(5)-S(10)	2.312(5)
Ni(4)-Ni(7)	2.710(3)	Ni(6)-S(10)	2.328(4)
Ni(5)-Ni(6)	2.647(4)	Ni(7)-S(10)	2.340(4)
Ni(5)-Ni(7)	2.650(5)		
Ni(6)-Ni(7)	2.681(3)		
Mittelwert	2.593(3)	Mittelwert	2.256(3)

Der mittlere Metall-Sulfid-Schwefel-Abstand beträgt 2.257 Å, jedoch liegen die Nickel-Sz-Abstände zwischen 2.137(2) Å und 2.342(2) Å. Die Nickel-Nickel- und Nickel- μ_7 -Sulfid-Schwefel-Abstände sind in der Tabelle 11 wiedergegeben. Die Winkel um das zentrale μ_7 -Sulfid-Schwefelatom betragen im Komplex-Anion **3a** zwischen 66.5° und 140.3°. Diese Winkel in dem Anion **4a** finden sich in der Tabelle 12.

Tabelle 12: Winkel um den zentralen μ_7 -Sulfid-Ion im **4a**

Ni-Sz-Ni	[°]	Ni-Sz-Ni	[°]	Ni-Sz-Ni	[°]	Ni-Sz-Ni	[°]
Ni(1)-Sz-Ni(2)	67.2	Ni(2)-Sz-Ni(6)	127.7	Ni(1)-Sz-Ni(5)	137.4	Ni(2)-Sz-Ni(3)	105.6
Ni(1)-Sz-Ni(3)	68.4	Ni(2)-Sz-Ni(7)	123.6	Ni(1)-Sz-Ni(6)	137.9	Ni(2)-Sz-Ni(4)	105.6
Ni(1)-Sz-Ni(4)	66.5	Ni(3)-Sz-Ni(5)	121.4	Ni(1)-Sz-Ni(7)	140.3	Ni(3)-Sz-Ni(4)	107.3
Ni(2)-Sz-Ni(5)	70.5	Ni(3)-Sz-Ni(7)	129.0				
Ni(3)-Sz-Ni(6)	69.5	Ni(4)-Sz-Ni(5)	130.7				
Ni(4)-Sz-Ni(7)	73.8	Ni(4)-Sz-Ni(6)	126.0				
Ni(5)-Sz-Ni(6)	69.8						
Ni(5)-Sz-Ni(7)	69.9						
Ni(6)-Sz-Ni(7)	70.2						
Mittelwert	69.53		126.4			138.53	106.2

Die Koordinationssphäre des Spitzennickelatom Ni(1) und der drei Ni_{Dr}-Atome Ni(5), Ni(6), Ni(7) sind verzerrt-tetraedrisch und wird jeweils von drei μ_2 -Thiolat-Schwefelatomen und einem μ_7 -Sulfid-Liganden gebildet. Die tetraedrisch koordinierten Nickelatome unterscheiden

Ergebnisse

sich in diesem Merkmal von anderen Nickelatomen (Ni_{Bk}), die sich hier, in dem ersten siebenkernigen und in dem fünfkernigen System in einer atypischen verzerrten trigonal-planaren Schwefel-Koordinationsgeometrie befinden. Die Tetraederwinkel liegen zwischen 90.0° und 152.3° . Diese Winkel finden sich in der Tabelle 13.

Tabelle 13: Winkel um die tetraedrisch koordinierten Nickel-Atome

S-Ni(1)-S	[°]	S-Ni(5)-S	[°]
S(1)-Ni(1)-S(2)	110.0	S(4)-Ni(5)-S(7)	116.5
S(2)-Ni(1)-S(3)	111.7	S(4)-Ni(5)-S(8)	113.2
S(1)-Ni(1)-S(10)	106.9	S(4)-Ni(5)-S(10)	102.7
S(2)-Ni(1)-S(3)	115.2	S(7)-Ni(5)-S(8)	117.6
S(2)-Ni(1)-S(10)	106.9	S(7)-Ni(5)-S(10)	108.1
S(3)-Ni(1)-S(10)	107.2	S(8)-Ni(5)-S(10)	94.9

S-Ni(6)-S		S-Ni(7)-S	
S(5)-Ni(6)-S(7)	112.1	S(6)-Ni(6)-S(8)	115.0
S(5)-Ni(6)-S(9)	117.8	S(6)-Ni(6)-S(9)	90.0
S(5)-Ni(6)-S(10)	103.6	S(6)-Ni(6)-S(10)	99.6
S(7)-Ni(6)-S(9)	119.3	S(8)-Ni(6)-S(9)	152.3
S(7)-Ni(6)-S(10)	106.7	S(8)-Ni(6)-S(9)	94.5
S(9)-Ni(6)-S(10)	93.1	S(9)-Ni(6)-S(10)	92.6

4.4 Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (4)

Die Verbindung **4** kristallisiert aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch in der triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.365(2)$, $b = 21.206(2)$, $c = 28.938(3)$ Å sowie $\alpha = 77.99(0)$, $\beta = 84.48(0)$ und $\gamma = 83.44(0)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.044$ und $wR2 = 0.0752$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (4) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{72.5}\text{H}_{113}\text{N}_1\text{Ni}_8\text{O}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{10}$
Formalgewicht	1858.86
Messtemperatur	120 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 14.365(2)$ Å $b = 21.206(2)$ Å $c = 28.938(3)$ Å $\beta = 84.48(0)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$8541.7(5)$ Å ³
Z	2
D_x	1.445 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.044 mm ⁻¹
F(000)	3892
Kristallgröße	0.50 x 0.20 x 0.07 mm
Messbereiche	0.72 bis 28.24°
Index-Bereiche	$-19 \leq h \leq 19, -28 \leq k \leq 28, -38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	109515
davon unabhängig	42049 [R(int) = 0.0534]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.938 und 0.788
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	42049 / 0 / 1704
Goodness-of-fit	0.863
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0440 / 0.0752
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0827 / 0.0927
Rest-Differenzelektronendichte	0.921 und -0.562 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

Mit der Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]\cdot\text{MeOH}$ im Arbeitskreis von *G. Henkel* im Jahre 1989 konnte in einer neuartigen Verbindung, ungewöhnliche Oxidationsstufen von Nickel mit vollständiger Schwefelligandensphäre zu stabilisieren. Im Clusteranion **4a** sind die Atomanordnungen einander völlig analog und stimmen auch mit dem Aufbau der Anionen in den schon früher publizierten monoklinen und triklinen Modifikation des $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ überein.^[33,57]

Die Elementarzelle von **4** besteht aus zwei isolierten $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ -Clusteranionen (**4a**) und zwei $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]^+$ -Ionen (**4b**), sowie einem nicht koordinierenden MeOH-Molekül. Die Bezeichnung der Atome in dem Clusteranion **4a** geht aus der Abbildung 27 hervor.

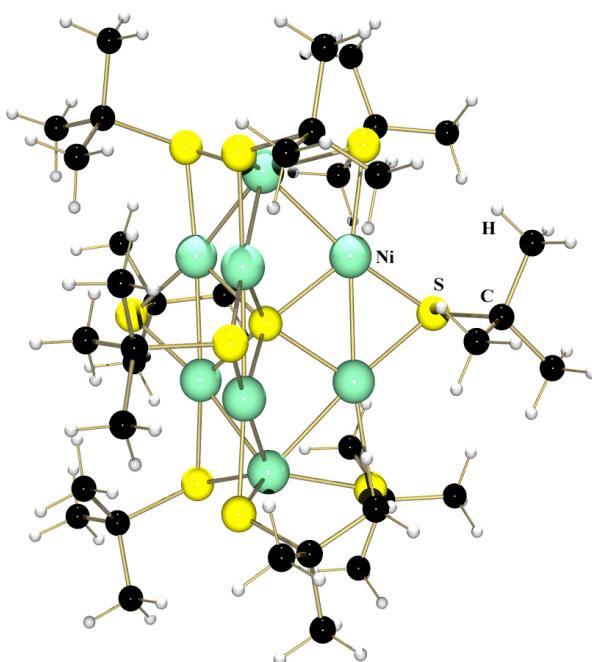


Abbildung 27: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]^-$

Das Komplex-Ion **4a** besitzt eine Ni_8S_{10} -Clustereinheit (Symmetrie C_3 , leicht verzerrt), bei der mit 114 Gerüstelektronen eine „magische“ Elektronenzahl erreicht wird. In dieser Einheit bilden sechs Nickelatome ein trigonales Prisma. Die Dreiecksflächen des Ni_6 -Prismas werden von zwei weiteren Nickelatomen überkappt. In dessen Zentrum befindet sich ein Schwefelatom, das an sechs Nickelatome gleichzeitig gebunden ist. Um den chemisch unterschiedlichen Sätzen von Nickelatomen in **4a** Rechnung zu tragen, werden die Nickelatome (Ni(11), Ni(12), Ni(14), Ni(15), Ni(17), Ni(18) des zentralen Prismas entsprechend Abbildung 28 im Folgenden als „Prismennickelatome“ Ni_{Pr} , die beiden anderen

als „Kappennickelatome“ Ni_K ($\text{Ni}(13)$ und $\text{Ni}(16)$) bezeichnet. Außerdem wird der sulfidische Schwefelatom ($\text{S}(110)$) im Zentrum des trigonalen Prismas S_Z genannt.

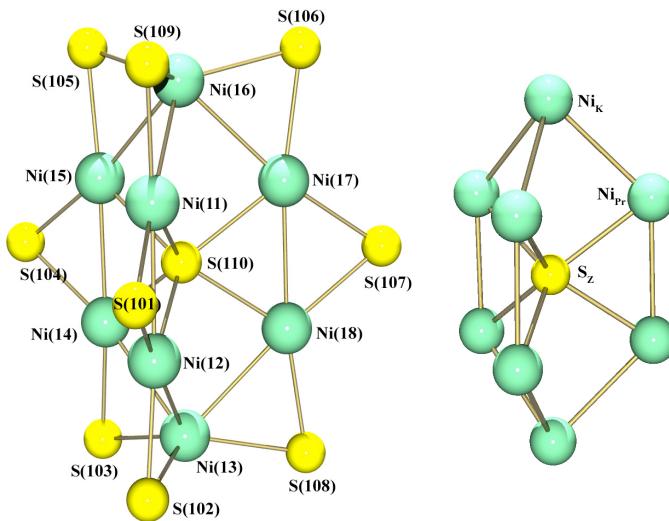


Abbildung 28: $\text{Ni}_8\text{S}_{10-}$ - und Ni_8S -Gerüst des Komplex-Anions **4a**

Im Komplex-Anion **4a** ergibt sich für jedes Nickelatom eine verzerrt trigonal-planare Schwefelkoordination. Das zentrale Sulfid-Schwefelatom hat etwa gleichen Abstand zu diesen sechs Nickelatomen (2.183 Å). Die Nickel- μ_6 -Schwefel-Abstände sind in der Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Nickel-Abstände zum μ_6 -Sulfidatom

Ni_{Pr}-μ_6-S	Abstände[Å]
Ni(11)-S(110)	2.182(1)
Ni(12)-S(110)	2.179(1)
Ni(14)-S(110)	2.180(1)
Ni(15)-S(110)	2.187(1)
Ni(17)-S(110)	2.179(1)
Ni(18)-S(110)	2.188(1)
Mittelwert	2.183

Die Ni_K - Ni_{Pr} -Abstände im Komplex-Anion **4a** liegen im Bereich von 2.464 bis 2.477 Å, die Ni_{Pr} - Ni_{Pr} -Abstände sind zwischen 2.443 und 2.457 Å groß. Der mittlere Ni_K - Ni_{Pr} -Abstand beträgt 2.469 Å, der mittlere Ni_{Pr} - Ni_{Pr} -Abstand liegt bei 2.448 Å und ist verglichen mit den Ni_K - Ni_{Pr} -Abständen etwas kleiner. Die Differenz zwischen beiden Mittelwerten ist gering. Entlang dieser Kanten des Ni_8 -Polyeders kann wegen der außergewöhnlich kurzen

Ergebnisse

Ni-Ni-Abstände eine bindende metallische Wechselwirkung angenommen werden. Die Mittelwerte zeigen keine großen Unterschiede zu denen in den Verbindungen $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]$ und $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9]$ ermittelten (Ni_K-Ni_{Pr}-Abstand 2.460, Ni_{Pr}-Ni_{Pr}-Abstand 2.437 Å).^[33] Diese kurzen Abstände sind im Einklang mit einer Nickel-Nickel-Bindung und erklären auch das diamagnetische Verhalten dieser Verbindung. Die mittlere Oxidationsstufe der Nickelatome in **4a** beträgt +1.25 und kann formal auf sechs Ni(I) und zwei Ni(II)-Ionen zurückgeführt werden. Die Kanten der Dreiecksflächen des Prismas sind im Mittel 3.128 Å lang und nicht durch Liganden überbrückt. Aufgrund dieser großen Nickel-Nickel-Abstände können entlang dieser Dreiecksflächen Nickel-Nickel-Bindungen ausgeschlossen werden. Alle Metall-Metall-Bindungsabstände des Ni₈-Polyeders und deren Mittelwerte sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Metall-Metall-Abstände des Ni₈-Polyeders und deren Mittelwerte

Ni _K -Ni _{Pr}	Abstände [Å]	Ni _{Pr} -Ni _{Pr}	Abstände [Å]
Ni (13)-Ni(12)	2.465(2)	Ni(11)-Ni(12)	2.457(2)
Ni(13)-Ni(14)	2.464(2)	Ni(15)-Ni(14)	2.445(2)
Ni(13)-Ni(18)	2.471(2)	Ni(18)-Ni(17)	2.443(2)
Ni(16)-Ni(11)	2.475(2)		
Ni(16)-Ni(17)	2.465(2)		
Ni(16)-Ni(15)	2.477(2)		
Mittelwert	2.470 (2)	Mittelwert	2.448 (2)

Während die Ni_K-μ-S-Abstände in dem Komplex-Anion **4a** zwischen 2.183 und 2.204 Å liegen (bei einem Mittelwert von 2.193 Å), schwanken die Ni_{Pr}-μ-S- Bindungslängen zwischen 2.143 und 2.155 Å (bei einem Mittelwert von 2.149 Å). Die durchschnittliche Entfernung des zentralen Schwefelatoms zu den Prismennickelatomen liegt bei 2.183 Å. Alle S-Ni_K-S-Winkel sind kleiner als 120°, und deren Mittelwert beträgt 116°. Die Ursache hierfür liegt in der nicht idealen Planarität der NiS₃-Koordinationseinheiten.

Ergebnisse

Die Winkel, die vom zentralen Schwefel mit den darüber- (Ni(11), Ni(15), Ni(17)) bzw. darunterliegenden (Ni(12), Ni(14), Ni(18)) Ni_{Pr} aufgespannt werden, betragen ungefähr 68°. Die Winkel, die jeweils vom zentralen Schwefel und den darüber- und darunterliegenden Ni_{Pr} aufgespannt werden, betragen ungefähr 92°. Die ausgewählten Ni_{Pr}-S_Z-Ni_{Pr}-Winkel sind in der Tabelle 17 wiedergeben.

Tabelle 17: Ausgewählte Ni_{Pr}-S_Z-Ni_{Pr}-Winkel in 4a

Ni _{Pr} -S _Z -Ni _{Pr}	Winkel [°]	Ni _{Pr} -S _Z -Ni _{Pr}	Winkel [°]
Ni(12)-S(110)-Ni(14)	90.44(1)	Ni(11)-S(110)-Ni(12)	68.58(1)
Ni(14)-S(110)-Ni(18)	94.74(1)	Ni(14)-S(110)-Ni(15)	68.10(1)
Ni(18)-S(110)-Ni(12)	90.89(1)	Ni(17)-S(110)-Ni(18)	68.01(1)
Ni(11)-S(110)-Ni(15)	89.02(1)		
Ni(15)-S(110)-Ni(17)	94.64(1)		
Ni(17)-S(110)-Ni(11)	89.78(1)		
Mittelwert	91.6 (1)	Mittelwert	68.2 (1)

4.5 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S'}\text{Bu})_9]$ (5)

Die Verbindung **5** kristallisiert aus einem Methanol/Acetonitril-Gemisch in der rhombohedralen Elementarzelle der Raumgruppe R-3. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 18.357(2)$, $b = 18.356(2)$, $c = 28.917(2)$ Å sowie $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0473$ und $wR2 = 0.0652$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 18 entnommen werden.

Tabelle 18: $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_9]$ (5) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{Ni}_8\text{S}_{10}$
Formalgewicht	1304.29
Messtemperatur	120 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Rhombohedral
Raumgruppe	R-3
Gitterkonstanten	$a = 18.357(2)$ Å $b = 18.357(2)$ Å $c = 28.917(2)$ Å $\beta = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	8439.0(8) Å ³
Z	6
D_x	1.540 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.0115 mm ⁻¹
F(000)	4086
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.20 mm
Messbereiche	1.46 bis 28.07°
Index-Bereiche	$-24 \leq h \leq 24, -24 \leq k \leq 24, -37 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	26400
davon unabhängig	4568 [R(int) = 0.0633]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.5843 und 0.5572
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	4568 / 0 / 163
Goodness-of-fit	0.812
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0473 / 0.0652
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0916 / 0.0731
Rest-Differenzelektronendichte	0.949 und -0.904 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

Kristalle von **5** erhalten das neutrale Molekül der Zusammensetzung $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_9]$ in der Elementarzelle. Die Anordnung und Bezeichnung der Atome in dem Cluster-Komplex **5** kann der Abbildung 29 entnommen werden.

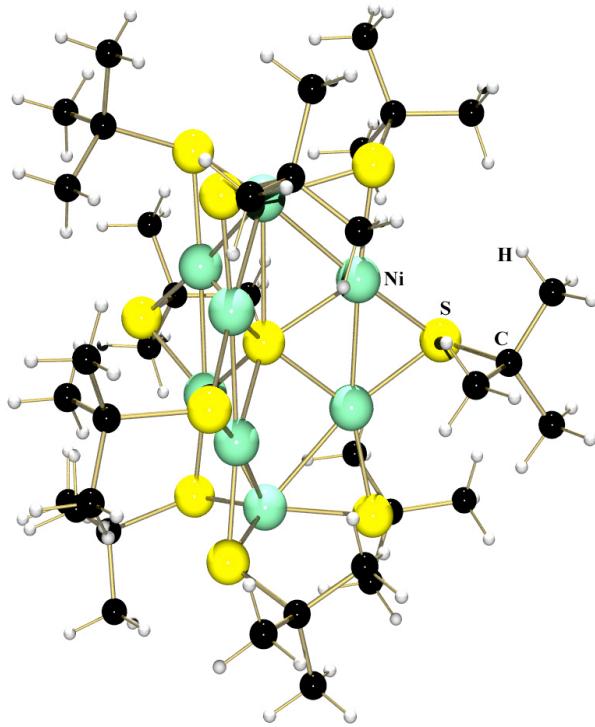


Abbildung 29: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_9]^-$ (**5**)

Durch die Herstellung des Cluster-Komplex **5**, wurde das erste Mitglied aus der Klasse der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster-Komplexe, das neutral ist, erhalten. Sein Struktur ist ähnlich der des in Abschnitt 4.4 beschriebenem Anions **4a** und dem der früher publizierten monoklinen und triklinen Modifikation des achtkernigen Nickel-Komplexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_9]$.^[33,59]

Der Cluster-Komplex **5** besitzt wie Clusteranion **4a** eine Ni_8S_{10} -Clustereinheit, deren sechs Metallatome mit zwei weiteren Nickelatomen ein überkapptes trigonales Prisma bilden. Dieses Nickelgerüst ist ein Metall-Analogon des Bicyclo[2.2.2]oktans. Seine Struktur lässt sich aus der Topologie des Clusteranions **4a** ableiten.

Im Vergleich mit **4a** besitzt **5** im Zentrum dieses Ni_6 -Prismas einen μ_7 -Sulfid-Liganden (S_z), der an sechs Prismennickelatome und ein Kappennickelatom gleichzeitig gebunden ist.

Der Cluster-Komplex **5** besitzt drei chemisch unterschiedliche Nickelatome. Diese drei chemisch unterscheidbaren Nickelatomarten können folgendermaßen identifiziert werden: Eine Art an der Kappe (Ni_K), eine zweite in der Ebene darunter und darauf folgenden Ebene (Ni_{Pr}) sowie eine dritte an der nächsten Kappe ($\text{Ni}_{K'}$).

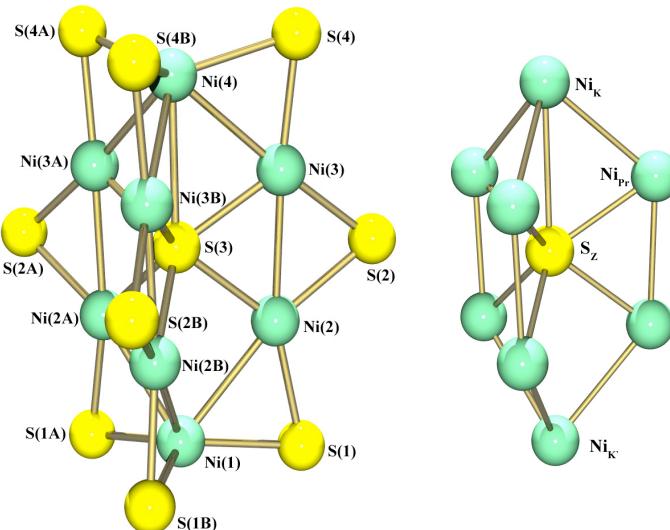


Abbildung 30: $\text{Ni}_8\text{S}_{10-}$ und Ni_8S -Gerüst des Komplexes 5

Im Komplex-Anion **5** ergibt sich für jedes Prismennickelatom und für Ni_K eine verzerrt trigonal-planare Schwefelkoordination. Alle $\text{S}-\text{Ni}_K-\text{S}$ -Winkel betragen 117.9° und sind damit kleiner als 120° . Die Ursache hierfür liegt in der nicht idealen Planarität der NiS_3 -Koordinationseinheiten. Dagegen hat Ni_K mit dem zentralen Sulfid-Schwefelatom eine verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination. Die Tetraederwinkel liegen zwischen 103.4 und 114.8° . Diese Winkel finden sich in der Tabelle 19.

Tabelle 19: Winkel um das tetraedrisch koordinierte Nickel-Atom in **5**

S-Ni(4)-S-Winkel	[°]	S-Ni(4)-S-Winkel	[°]
S(3)-Ni(4)-S(4)	103.40(3)	S(4)-Ni(4)-S(4A)	114.80(3)
S(3)-Ni(4)-S(4A)	103.40(3)	S(4)-Ni(4)-S(4B)	114.80(3)
S(3)-Ni(4)-S(4B)	103.40(3)	S(4A)-Ni(4)-S(4B)	114.80(3)

Die Nickel-Schwefel-Abstände um das zentrale Sulfid-Schwefelatom S_Z liegen im Cluster-Komplex **5** im Bereich von $2.149\text{--}2.684$ Å. Diese Abstände sind in der Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 20: Nickel-Abstände zum μ_7 -Sulfidatom

Ni- μ_7 -S	Abstände[Å]
Ni(2)-S(3)	2.205(3)
Ni(2A)-S(3)	2.205(3)
Ni(2B)-S(3)	2.205(3)
Ni(3)-S(3)	2.149(2)
Ni(3A)-S(3)	2.149(2)
Ni(3B)-S(3)	2.149(2)
Ni(4)-S(3)	2.684(2)
Mittelwert	2.249 (2)

Die zusätzliche Bindung des Atoms Ni(4) zum zentralen Sulfid-Schwefelatom im Cluster-Komplex **5** verursacht eine Verzerrung des Nickelgerüstes. Dadurch dehnt sich die zusätzliche Bindungsseite des aus Nickelatomen gebildeten überkappten Prismas aus. Diese Dehnung des Ni_8 -Gerüstes entlang der dreizähligen Achse verursacht eine Annäherung der Metallatome senkrecht dazu, so dass die Nickelatome hier einen Abstand von 3.004 Å haben. Dagegen haben die oberen drei Ni_{Pr} -Atome einen Abstand von 3.227 Å.

Die $\text{Ni}_K/\text{Ni}_{K^\circ}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$ -Abstände im Komplex-Anion **5** liegen im Bereich von 2.464 bis 2.495 Å. Während der mittlere $\text{Ni}_K\text{-Ni}_{\text{Pr}}$ -Abstand 2.46 Å beträgt, liegt der mittlere $\text{Ni}_{K^\circ}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$ -Abstand bei 2.495 Å. Alle drei $\text{Ni}_{\text{Pr}}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$ -Abstände, deren Mittelwert 2.436 Å groß ist, sind im Vergleich zu den $\text{Ni}_K/\text{Ni}_{K^\circ}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$ -Abstände etwas kürzer. Durch die außergewöhnlichen kurzen Nickel-Nickel-Abstände kann wie im Clusteranion **4a** entlang der Kante des Ni_8 -Gerüsts eine bindende intermetallische Wechselwirkung angenommen werden. Alle Nickel-Nickel-Abstände des Ni_8 -Polyeders sind aus der Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Metall-Metall-Abstände des Ni_8 -Polyeders und deren Mittelwerte

$\text{Ni}_K\text{-Ni}_{\text{Pr}}$	[Å]	$\text{Ni}_{K^\circ}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$	[Å]	$\text{Ni}_{\text{Pr}}\text{-Ni}_{\text{Pr}}$	[Å]
Ni (4)-Ni(3)	2.464(2)	Ni(1)-Ni(2)	2.495(2)	Ni(2)-Ni(3)	2.436(2)
Ni(4)-Ni(3A)	2.464(2)	Ni(1)-Ni(2A)	2.495(2)	Ni(2A)-Ni(3A)	2.436(2)
Ni(4)-Ni(3B)	2.464(2)	Ni(1)-Ni(2B)	2.495(2)	Ni(2B)-Ni(3B)	2.436(2)
Mittelwert	2.464(2)	Mittelwert	2.495(2)	Mittelwert	2.436(2)

Die Winkel, die vom zentralen Schwefel mit den darüberliegenden (Ni(3), Ni(3A), Ni(3B)) bzw. darunterliegenden (Ni(2), Ni(2A), Ni(2B)) Ni_{Pr} aufgespannt werden, betragen wie im Komplex-Anion **4a** etwa 68° . Während die Winkel, die jeweils vom zentralen Sulfid-

Ergebnisse

Schwefel und den darüberliegenden Prismennickelatomen eingeschlosse werden 97.3° betragen, liegen die Winkel, die jeweils vom zentralen Sulfid-Schwefel und den darunterliegenden Prismennickelatomen eingeschlossen werden, bei 85.9° .

4.6 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S'Bu})_{15}]$ (6)

Die Verbindung **6** kristallisiert aus einem Methanol/Acetonitril-Gemisch in der triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 15.335(1)$, $b = 15.435(1)$, $c = 21.250(2)$ Å sowie $\alpha = 93.68^\circ$, $\beta = 93.95^\circ$ und $\gamma = 100.80^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0572$ und $wR2 = 0.1142$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 22 entnommen werden.

Ergebnisse

Tabelle 22: $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}^t\text{Bu})_{15}]$ (6) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{135}\text{Ni}_{17}\text{S}_{20}$
Formalgewicht	2495,84
Messtemperatur	120 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 15.335(1)$ Å $b = 15.435(1)$ Å $c = 21.250(2)$ Å $\beta = 93.95^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4913.5(5) Å ³
Z	2
D _x	
Absorptionskoeffizient	
F(000)	
Kristallgröße	0.20 x 0.26 x 0.54 mm ³
Messbereiche	0.96 bis 28.38°
Index-Bereiche	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	51118
davon unabhängig	24359 [R(int) = 0.0689]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	24359 / 0 / 912
Goodness-of-fit	0.956
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1142
R1, wR2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0988, wR2 = 0.1313
Rest-Differenzelektronendichte	1.346 und -1.056 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **6** liegen neutrale Moleküle der Zusammensetzung $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_{15}]$ vor. Die Anordnungen und die Bezeichnungen der Atome sind in der Abbildung 31 dargestellt.

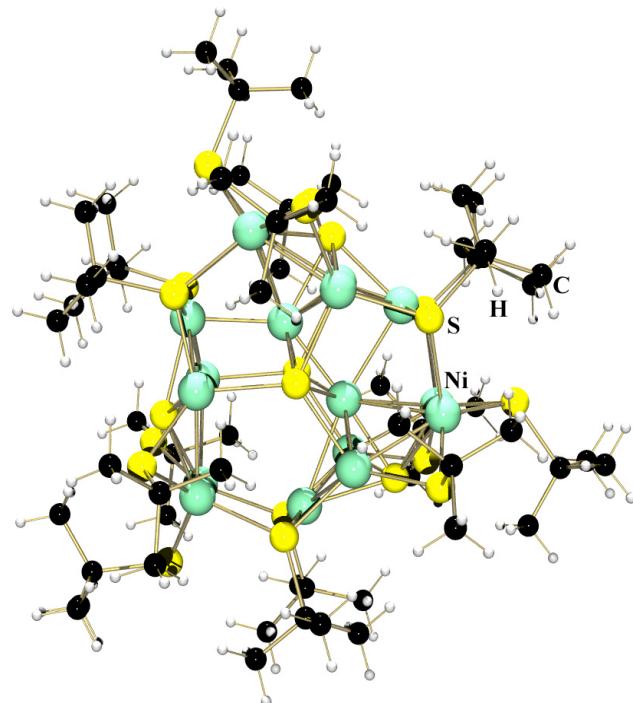


Abbildung 31: Struktur der Komplex-Verbindung $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_{15}]$ (6)

Die Komplex-Verbindung $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_{15}]$ (**6**) ist ein neues Mitglied aus der niedervalenten Nickel-Cluster-Komplexfamilie, das neutral ist. Die Struktur von **6** lässt sich aus der Topologie des Clusteranions **1a** ableiten, indem drei dieser fünfkernigen Einheiten in formal oxidiertener Form zunächst das fünfzehnkernige Käfigsystem $\{\text{Ni}_{15}\text{S}_3(\text{StBu})_{15}\}$ bilden, das dann durch Einbau jeweils zweier weiteren Schwefel- und Nickel-Atomen zu dem Komplex $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{StBu})_{15}]$ ergänzt wird.

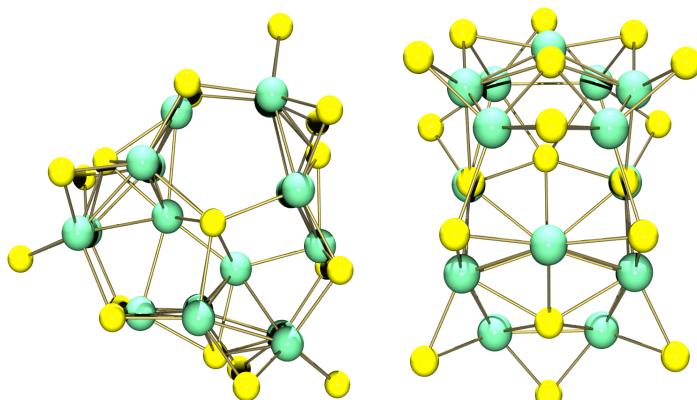


Abbildung 32: $\text{Ni}_{17}\text{S}_{20}$ -Gerüst der Verbindung 6 aus zwei verschiedenen Perspektiven

Im Kristall ordnet sich dieses Molekül, das in idealisierter Form eine dreizählig Symmetrie aufweisen, wenn man die zwei inneren Nickelatome außer Acht lässt, entsprechend dieser Symmetrie in einer von der Statistik etwas abweichenden Weise an. Es kommt daher zu einer Fehlordnung im Kristall, die mit einer Verteilung gemäß 46:37:16 analysiert werden kann. Da das einzelne Molekül jedoch wegen der nicht-symmetrischen Besetzung seines inneren Käfigs durch zwei Nickelatome insgesamt leicht von der idealisierten dreizählig Symmetrie abweichen dürfte - was in dem nicht-statistischen Besetzungsverhalten zum Ausdruck kommt -, das kristallographische Überlagerungsmodell aber wegen der Geringfügigkeit dieser Effekte für das Restmolekül nicht weiter ausdifferenziert werden kann, ist die Beschreibung mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet. Wir sehen diesen Fehler jedoch als vernachlässigbar an.

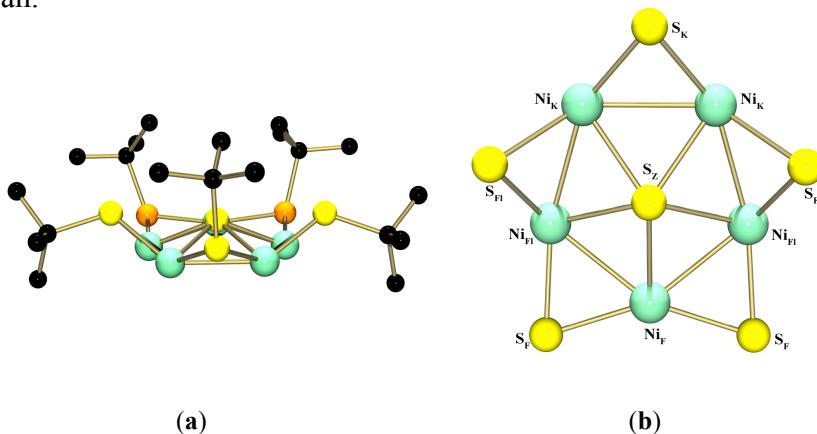


Abbildung 33: Struktur der (a) $\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5$ -Einheit (ohne H-Atome) und des (b) Ni_5S_6 -Gerüstes in 6

Um das Verknüpfungsprinzip des Cluster-Komplexes **6** besser erklären zu können, werden die chemisch unterschiedlichen Thiolat-Schwefel- und Nickelatome folgendermaßen definiert: Das Schwefelatom, das sich am Kopf des Ni_5S_6 -Sterns befindet, wird als S_K (Kopfschwefel) bezeichnet. Die Flügelspitzen des Sterns werden S_{Fl} (Flügelschwefel) genannt. Die Schwefelatome, die die Füße des Sterns bilden, werden als S_F (Fußschwefelatom) und schließlich wird das Schwefelatom, das sich im Zentrum des Ni_5S_6 -Sterns befindet, mit der Bezeichnung S_Z definiert. Die Nickelatome werden entsprechend als Ni_K , Ni_{Fl} und Ni_F bezeichnet. Die weiteren zwei Nickelatome, die sich im radförmigen $\{\text{Ni}_{15}\text{S}_3(\text{StBu})_{15}\}$ -Einheit befinden, werden mit der Bezeichnung Ni_Z dargestellt.

In den zyklischen $\{\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5\}$ -Einheiten von **6** sind nicht alle Thiolatliganden - bezogen auf den Nickel-Fünfring - equatorial angeordnet wie in **1**, sondern nur noch die Fuß- und die Kopfliganden. Die Flügelliganden nehmen die equatoriale Position ein. Die Verknüpfung benachbarter Einheiten erfolgt über die Schwefelatome der Fußliganden (orange Schwefelatome), die damit an drei Nickelatome gleichzeitig binden (siehe Abbildung 33a).

Damit wird die axiale Stellung der Alkylreste determiniert. Gleichzeitig erhöhen diese Bindungen zwischen den Einheiten die Koordinationszahlen der beteiligten Nickelatome (Ni_K) um eins auf vier. Durch den Einbau von zusätzlichen Sulfid-Ionen auf der virtuellen Achse des radförmigen Moleküls erzielen zwei weitere Nickelatome (Ni_{Fl}) der fünfkernigen Untereinheit eine tetraedrische Schwefelumgebung. Das fünfte Nickelatom (Ni_F) behält die Koordinationszahl drei.

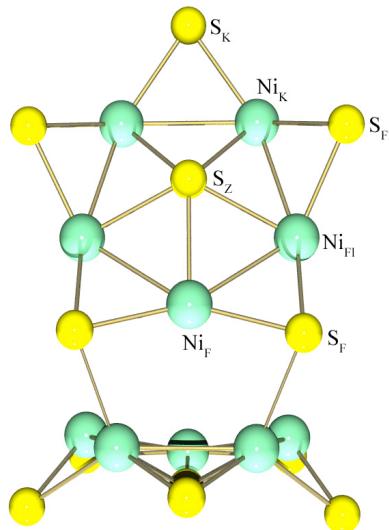


Abbildung 34: Zwei nacheinender verknüpfte Ni_5S_6 -Einheiten

Die beiden Ni_Z -Atome, die sich in der radförmigen $\{\text{Ni}_{15}\text{S}_3(\text{StBu})_{15}\}$ -Einheit befinden, sind von einem μ_6 - (S_z) und zwei μ_3 -Schwefelliganden (S_F) annähernd trigonal-planar umgeben (siehe Abbildung 34). Sie besitzen eine Nickelumgebung, die einzigartig ist und in allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen höherkernigen Nickelverbindungen nicht vorkommt. Mit den fünf Metallatomen der $\{\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5\}$ -Einheit und dem gegenüberliegenden μ_6 -Sulfid-Ion entsteht so eine pentagonale Bipyramide (siehe Abbildung 35 - hell-grünes Nickelatom).

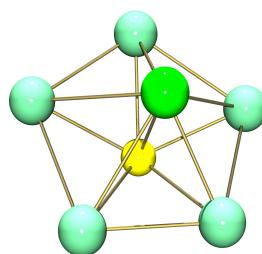


Abbildung 35: Struktur der pentagonalen $\{\text{NiNi}_5\text{S}\}$ -Bipyramide

Ergebnisse

Die mittleren Nickel-Nickel-Abstände betragen in diesen Bipyramiden 2.555 und 2.565 Å. Außerdem liegen die individuellen Ni- μ_6 -S-Abstände zwischen 2.168 und 2.326 Å.

Tabelle 23: Nickel- μ_6 -Schwefel-Abstände in den pentagonalen $\{\text{NiNi}_5\text{S}\}$ -Bipyramiden

Abstände [Å]			
$\mu_6\text{-S(17)-Ni}$	Abstand	$\mu_6\text{-S(18)-Ni}$	Abstand
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(16)}$	2.168(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(17)}$	2.229(3)
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(6)}$	2.272(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(11)}$	2.271(3)
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(7)}$	2.290(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(12)}$	2.289(3)
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(8)}$	2.326(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(13)}$	2.297(3)
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(9)}$	2.309(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(14)}$	2.291(3)
$\mu_6\text{-S(17)-Ni(10)}$	2.307(3)	$\mu_6\text{-S(18)-Ni(15)}$	2.283(3)
Mittelwert	2.279(3)	Mittelwert	2.277(3)

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **6** beträgt +25/17. Sie steht formal mit trimerisierten neutralen $\{\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5\}$ -Einheiten mit jeweils zwei zwei- und drei einwertigen Nickelatomen sowie zwei weiteren Ni(II)-Atomen im Einklang. Dieser Cluster-Komplex verfügt neben der niedrigen Oxidationsstufe - wie im Komplex-Anion **4a** - mit dem sechsfach koordinierten Schwefel-Atom über ein zusätzliches außergewöhnliches Strukturmerkmal. Ein vergleichbares Merkmal - bestehend aus $\{\text{CoCo}_5\text{Te}\}$ -Einheiten - findet sich in der tellurhaltigen Verbindung $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$, bei der zwei Cobalt-Fünfringe zu einem Co-zentrierten pentagonalen Prisma verknüpft sind und sieben Telluratome über den Prismenflächen liegen.^[64,65,66]

4.7 Kristallstrukturanalyse von $[\text{PNP}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}]\cdot 2\text{MeCN}$ (7)

Die Verbindung 7 kristallisiert aus einem Methanol/Acetonitrill-Gemisch in der triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 27.25$ (2), $b = 18.29(3)$, $c = 33.01(2)$ Å sowie $\beta = 105.59^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $\text{R}1 = 0.091$ und $\text{wR}2 = 0.2263$. Wegen ungeklärte Summeformel (unklare Zahl und Art von Lösemittel in der Zelle) können die Werte für Molekulargewicht, Dichte, und $\text{F}(000)$ nicht angegeben werden. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 24 entnommen werden.

Tabelle 24: $[\text{PNP}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S'Bu})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$ (7) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	
Formalgewicht	
Messtemperatur	153 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 27.247(9)$ Å $b = 18.300(6)$ Å $c = 33.009(10)$ Å $\beta = 105.59^\circ$
Volumen der Elementarzelle	15853(9) Å ³
Z	4
D_x	
Absorptionskoeffizient	
F(000)	
Kristallgröße	0.46 x 0.26 x 0.2 mm ³
Messbereiche	0.78 bis 27.88°
Index-Bereiche	$-35 \leq h \leq 20, -21 \leq k \leq 24, -41 \leq l \leq 43$
Gemessene Reflexe	139315
davon unabhängig	37796 [R(int) = 0.1445]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.9714 und 0.9358
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	37796 / 0 / 1485
Goodness-of-fit	1.111
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	R1 = 0.0910, wR2 = 0.2263
R1, wR2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1712, wR2 = 0.2554
Rest-Differenzelektronendichte	7.618 und -2.314 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **7** liegt das Komplex-Anion $[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}]^{2-}$ (**7a**) sowie zwei $[\text{PNP}]^+$ -Ionen und zwei nicht koordinierende MeCN-Moleküle vor. Die Anordnungen und die Bezeichnungen der Atome sind in der Abbildung 36 dargestellt.

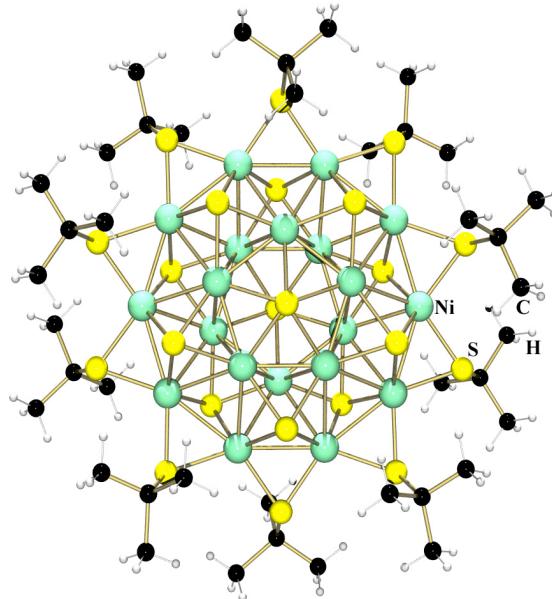


Abbildung 36: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}]^{2-}$ (**7a**)

Die Komplex-Verbindung $[\text{PNP}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}]$ (**7**) ist ein neues Mitglied aus der Familie der niedervalenten Nickel-Cluster-Komplexe. Dessen Anion ist mit zwanzig Nickelatomen der größte mehrkernige Cluster-Komplex, der in dieser Arbeit behandelt wird.

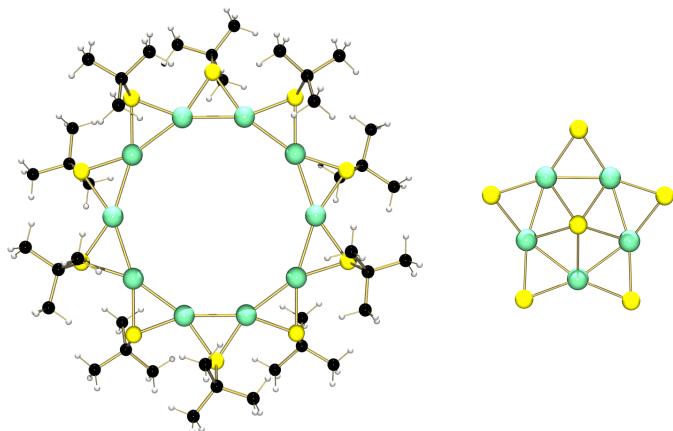


Abbildung 37: Struktur der $\{\text{Ni}_{10}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}\}$ -Einheit und des $\{\text{SNi}_5\text{S}_5\}$ -Gerüsts in **7a**

Das Komplex-Anion **7a** besteht aus einer zyklischen zehneckigen $\{\text{Ni}_{10}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}\}$ -Einheit, deren zehn Nickelatome annähernd in einer Ebene liegen und zwei $\{\text{SNi}_5\text{S}_5\}$ -Gerüsten, die sich oberhalb und unterhalb Ni_{10} -Ebene befinden. Die Kanten des Nickel-Zehnecks sind

symmetrisch durch jeweils einen μ -Schwefelliganden verbrückt. Die Metallatome der $\{\text{SNi}_5\text{S}_5\}$ -Gerüste bilden wie in **1a** und **6a** jeweils mit einem zentralen μ_5 -Sulfid-Liganden eine fünfseitige Ni_5S -Pyramide. Die fünf Sulfid-Schwefelatome der $\{\text{SNi}_5\text{S}_5\}$ -Gerüste, die auf der Seite der Pyramiden spitze liegen, fungieren als μ_4 -Brücke, welche jeweils zwei $\{\text{SNi}_5\text{S}_5\}$ -Sterne über zwei Nickelatome mit der $\{\text{Ni}_{10}(\text{S}'\text{Bu})_{10}\}$ -Einheit verbinden. Zwei dieser fünfseitigen Ni_5S -Pyramiden stehen sich auf Lücke gegenüber und bilden zusammen ein verzerrtes Ikosaeder aus zehn Nickel- und zwei Schwefelatomen (Ni_{10}S_2 -Gerüst – siehe Abbildung 39).

Eine alternative Beschreibung des Komplex-Anions **7a** geht von zehn etwas unregelmäßig aufgebauten Ni_5S -Oktaedern aus, welche über benachbarte Nickel-Dreiecksflächen, die sich eine Spitze teilen, miteinander verknüpft sind. (grüne Bindungen in Abbildung 38). Dabei zeigen die Schwefelatome an den Spitzen der Ni_5S -Oktaeder abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen. So bilden diese Oktaeder einen $\text{Ni}_{20}\text{S}_{10}$ -Käfig (siehe Abb.31), der mit zwei weiteren μ_5 -Sulfidatomen überkappt ist. Die zehn äußeren Nickelatome dieses Käfigs, die einen Ni_{10} -Ring darstellen, sind symmetrisch durch zehn μ_2 -Thiolatschwefelliganden verbrückt.

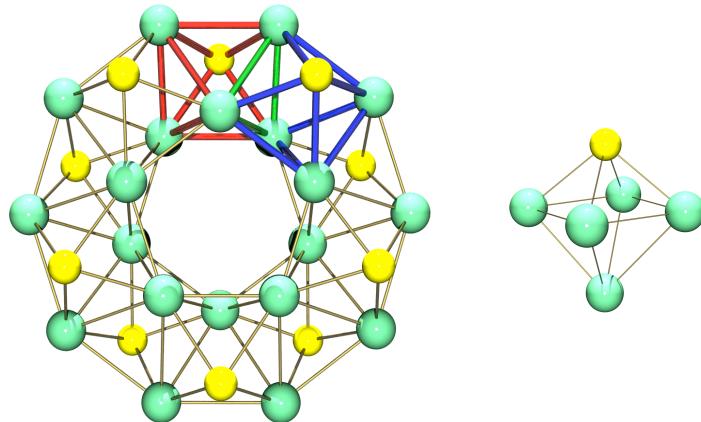


Abbildung 38: Struktur des $\text{Ni}_{20}\text{S}_{10}$ -Käfigs und Ni_5S -Oktaeders

In **7a** bilden die Nickelatome ein Ni_{20} -Gerüst. Sie weisen zwei Arten chemisch unterschiedbarer Metallatome auf und können folgendermaßen definiert werden: Die Nickelatome, die sich im $\{\text{Ni}_{10}(\text{S}'\text{Bu})_{10}\}$ -Ring befinden, werden als Ni_R (Ringnickel) bezeichnet. Die Nickelatome, welche die zehn Ecken des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders besetzen, werden als Ni_I definiert (siehe Abbildung 39). Die Metallatome weisen in **7a** eine ungewöhnliche Umgebung auf. Während die zehn Ni_I des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders sechs Nachbarnickelatome aufweisen (siehe Abbildung 39, blaues Ni_I -Atom), besitzen die Ni_R -Atome vier Nachbarmetallatome (Abbildung 39, rotes Ni_R -Atom).

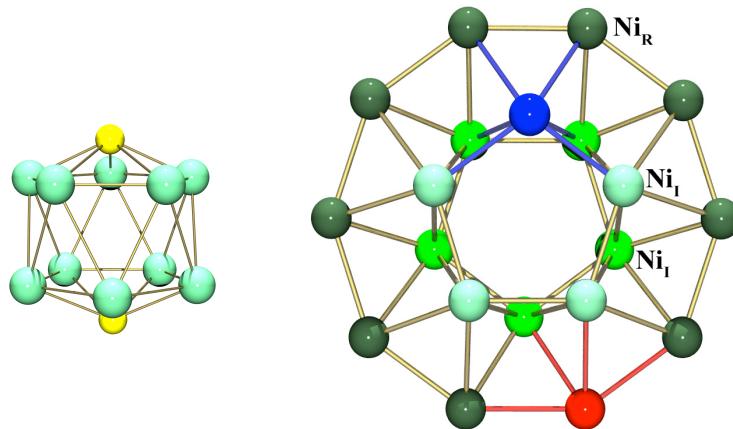


Abbildung 39: Struktur des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders und Ni_{20} -Gerüst

Der mittlere Nickel-Nickel-Abstand entlang der Kante des Fünfecks in den Ni_5 -S-Pyramiden beträgt 2.423 Å, während dieser in der zyklischen $\{\text{Ni}_{10}(\text{S}'\text{Bu})_{10}\}$ -Einheit einen Mittelwert von 2.552 Å aufweist. Der mittlere Ni-Ni-Abstand zwischen den N_5 -Ringen des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders liegt bei 2.686 Å. Der durchschnittliche μ_4 -S-Ni-Abstand ist mit 2.252 Å erwartungsgemäß etwas kürzer als der mittlere μ_5 -S-Ni-Abstand, der 2.255 Å lang ist.

Tabelle 25: Ni- μ_5 -S-Abstände sowie Ni-Ni Abstände innerhalb Ni_5 -S-Pyramiden und in Ni_{10} -Ring

Abstände [Å]					
Ni-Ni in Ni_5S -Pyramide		Ni-Ni in Ni_{10} -Ring		Ni- μ_5 -S in Ni_5S -Pyramide	
Ni(16)-Ni(18)	2.413	Ni(1A)-Ni(1B)	2.571	Ni(10)-Ni(11)	2.571
Ni(18)-Ni(1F)	2.438	Ni(1B)-Ni(1C)	2.527	Ni(11)-Ni(12)	2.527
Ni(1F)-Ni(1H)	2.416	Ni(1C)-Ni(1D)	2.538	Ni(12)-Ni(13)	2.538
Ni(1H)-Ni(1J)	2.424	Ni(1D)-Ni(1E)	2.544	Ni(13)-Ni(14)	2.544
Ni(1J)-Ni(16)	2.426	Ni(1E)-Ni(10)	2.581	Ni(14)-Ni(1A)	2.581
Mittelwert	2.423	Mittelwert		Mittelwert	2.255

In 7a bilden die Nickelatome zwei Gruppen, die sich auch durch ihre unterschiedlichen Schwefelkoordinationen voneinander unterscheiden. Einerseits sind die zehn Ni_I -Atome von einem μ_5 - und zwei μ_4 -Sulfid-Liganden umgeben: Sie besitzen damit eine Koordinationzahl von drei und bilden mit den Sulfid-Liganden eine trigonale NiS_3 -Pyramide. Andererseits weisen die zehn Ni_R -Atome mit jeweils zwei μ_4 -Sulfid-Liganden und zwei μ_2 -Thiolatliganden eine verzerrt tetraedrische Koordination auf.

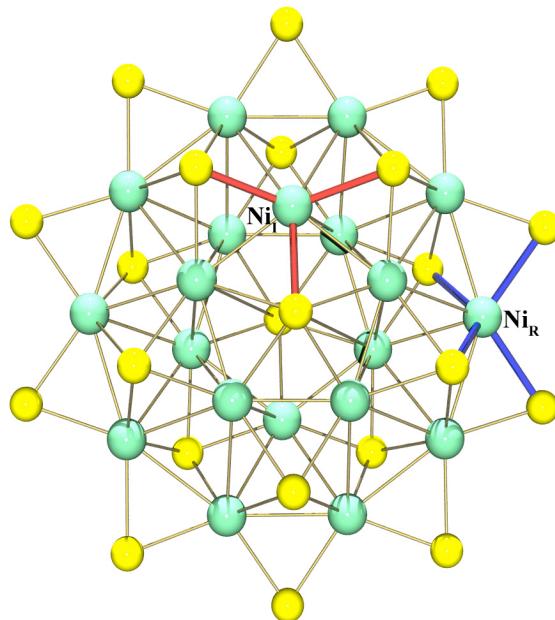


Abbildung 40: Struktur des $\text{Ni}_{20}\text{S}_{22}$ -Gersüts sowie Koordination der Ni_l - und Ni_R -Atome

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **7a** beträgt +1.6. Diese formale Oxidationsstufe des Nickels ergibt sich aus zehn einfach negativ geladenen Thiolatliganden und 12 zweifach negativ geladenen Sulfid-Schwefel-Liganden. Dieser anionische Nickelcluster **7a** verfügt neben der niedrigen formalen Oxidationsstufe über ein zusätzliches außergewöhnliches Strukturmerkmal in Form der fünffach und vierfach koordinierenden Schwefel-Atome, die in einer Struktur vorkommen.

Genau so aufgebaut wie die hier diskutierte Schwefelverbindung ist der Selen-Komplex $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ ^[67] bei den alle Schwefelatome in **7a** durch Selen sowie jede *tert*-Butyl-Gruppe durch Methyl-Reste ersetzt sind. Durch Ersetzen des Selens entsteht im Kern dieses Anions anstelle des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders eine $\text{Ni}_{10}\text{Se}_2$ -Einheit. Ein weiteres Beispiel, das ein solches Nickel-Chalkogen-Gerüst und eine ähnliche Nickel-Chalkogen-Koordination aufweist, ist die Verbindung $[\text{Ni}_{32}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$, deren Nickelgerüst durch Se- und PPh_3 -Liganden stabilisiert ist.^[68]

4.7.1 Diskussion der Ergebnisse

Bisher sind nur wenige niedervalente Nickel-Komplexe mit vollständiger Schwefel-Liganden-sphäre bekannt. Hierzu zählen neben den in Kapitel 4 beschriebenen Komplexen **1** bis **7** die Verbindungen $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{MeCN}$ (**A**), $[\text{PPh}_4][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \text{MeOH}$ (**C**) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \text{MeOH}$ (**D**), die gleiche Strukturprinzipien zeigen. Während die Verbindung **1** wie in **A** ein fünfkerniges Clusteranion besitzt, verfügen die Komplex **C** und **D** ein achtkerniges Anion. Die Herstellungen von **A** und **C** waren erste Nachweise, dass *tert*-Butanthiolat in der Lage ist, ungewöhnliche Oxidationsstufen von Nickel in Komplexen mit vollständiger Schwefel-Liganden-sphäre zu stabilisieren.^[53,33] Nach dieser Synthese wurde kein weiteres Mitglied von niedervalenten Nickel-Komplexen mit vollständiger Schwefelligandensphäre synthetisiert. Mit der Herstellung der neuartigen Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** und **7** wurde die Anzahl der Mitglieder der niedervalenten Nickel-Komplexe von zwei auf sieben erhöht.

Die Verbindungen **1** - **7** erhalten mehrkernige Cluster-Einheiten, die anionisch oder neutral sind. Diese Einheiten weisen ungewöhnlich kurze Nickel-Nickel-Abstände auf, die zwischen 2.403 Å (in **1a**) und 2.708 Å (in **3a**) liegen.

Die mittlere Oxidationsstufe der Nickelatomen schwankt zwischen +1.2 und +1.6. Während im Komplex-Anion **1a** die Metallzentren in der mittleren Oxidationsstufe +1.2 vorliegen, beträgt diese im Clusteranion **7a** +1.6.

Ebenfalls außergewöhnlich wie die Oxidationsstufen der Nickelatome ist auch deren Schwefel-Ligandensphäre. Einerseits sind alle Nickelatome in **1a** und **4a** annähernd trigonal-planar von Schwefel-Liganden umgeben. Andererseits weisen die Clusteranionen **2a**, **3a** und **7a** sowie die Komplex-Verbindungen **5** und **6** zwei unterschiedliche Schwefel-Koordinationen der Metallatome auf. In diesen Verbindungen besitzen einige Nickelatome eine Koordinationszahl von drei und andere eine Koordinationszahl von vier, somit weisen sie eine verzerrt tetraedrische Schwefel-Koordination auf.

Neben diesen ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufen und Metallkoordinationen verfügen diese Cluster mit dem zentralen fünf-, sechs- und siebenfach koordinierten Sulfid-Liganden über ein weiteres außergewöhnliches Strukturmerkmal.

4.8 Die Reaktionssysteme $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]\cdot\frac{1}{2}\text{MeOH}$ / ${}^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC}$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]\cdot\frac{1}{2}\text{MeOH}$ / $\text{Me}_2\text{-NHC}$

In den 60er Jahren versuchte *H.-W. Wanzlick* als erster N-heterocyclischen Carbene (NHCs) darzustellen. Er erhielt jedoch nur deren Dimere in Form von Tetraaminoalkenen.^[69] Acht Jahre später beschrieben *Wanzlick* und *Öfele* diese angestrebten Carbene als neuartige Liganden in einem Quecksilberkomplex.^[70, 71] Erst nachdem *Arduengo et al.* im Jahr 1991 die Isolierung und Charakterisierung der NHCs als freie Spezies gelang, stieg das Interesse an NHCs enorm.^[72] In den darauf folgenden Jahren konnte *Herrmann* in flüssigem Ammoniak eine größere Anzahl funktionalisierter NHCs herstellen und deren Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen synthetisieren.^[73, 74] Ein weiterer Syntheseweg, in dem 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazolthione mit elementarem Kalium umgesetzt werden, wurde für die Darstellung der NHCs von *Kuhn* und *Kratz* im Jahr 1992 veröffentlicht.^[75]

Im Rahmen dieser Dissertation wurden in THF die NHC-Liganden 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (${}^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC}$) und 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden ($\text{Me}_2\text{-NHC}$) zur Untersuchung der Abbaureaktionen von Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]\cdot\frac{1}{2}\text{MeOH}$ eingesetzt. Dabei wurden neue Nickel(II)-Komplexe mit einer gemischten Thiolat- und NHC-Ligandensphäre hergestellt.

4.8.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2]$ (8)

Die Verbindung **8** kristallisiert aus THF in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.645(1)$, $b = 23.754(3)$, $c = 19.696(2)$ Å sowie $\beta = 96.315(3)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $\text{R}1 = 0.0534$ und $\text{wR}2 = 0.0735$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 26 entnommen werden.

Ergebnisse

Tabelle 26: $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2]$ (8) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Ni}_4\text{S}_6$
Formalge wicht	1016.23
Messtemperatur	293 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$
Gitterkonstanten	$a = 10.645(1)$ Å $b = 23.754(3)$ Å $c = 19.696(2)$ Å $\beta = 96.315(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4950.3(9) Å ³
Z	4
D_x	1.364 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.780 mm ⁻¹
F(000)	2160
Kristallgröße	0.42 x 0.25 x 0.06 mm
Messbereich in θ	1.35 bis 27.88°
Index-Bereiche	-14 ≤ h ≤ 13, -31 ≤ k ≤ 31, -24 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	43711
davon unabhängig	11779 [R(int) = 0.1107]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.9007 und 0.5218
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11779 / 0 / 473
Goodness-of-fit	0.883
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0534 / 0.0735
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.1002 / 0.0831
Rest-Differenzelektronendichte	0.847 und -0.691 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **8** liegt das neutrale Molekül der Zusammensetzung $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S'}\text{Bu})_4(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ vor. Die Anordnungen und die Bezeichnungen der Atome sind in der Abbildung 41 dargestellt.

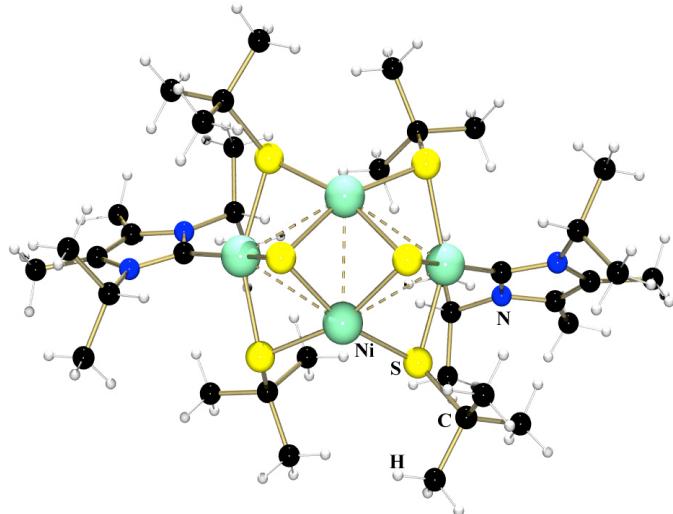


Abbildung 41: Struktur der Verbindung $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S'}\text{Bu})_4(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**8**)

Die mehrkernige neutrale Verbindung $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S'}\text{Bu})_4(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ besitzt ein $\text{Ni}_4\text{S}_6\text{C}_2$ -Gerüst. Die Ni_4 -Einheit dieses Gerüsts stellt ein gestrecktes Parallelogramm dar, wobei es entlang der kleinste Diagonal gefaltet ist (Abbildung 42).

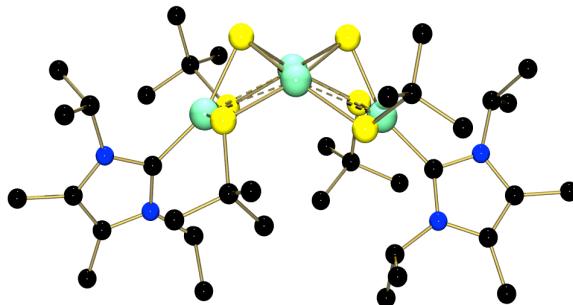


Abbildung 42: Struktur der Verbindung **8** (ohne H-Atome)

Die Nickelatome des Ni-Parallelogramms sind durch jeweils einen μ -Schwefelliganden verbrückt. Zwei Ni-Dreiecke, die durch Faltung des Ni-Parallelogramms entstehen und eine gemeinsame Kante besitzen, bilden jeweils mit einem μ_3 -Schwefelatom eine trigonale SNi_3 -Pyramide. Die Nickelatome auf der gemeinsamen Kante der Ni-Dreiecke sind jeweils durch zwei μ_2 -Schwefel- (gelb) und μ_3 -Sulfid-Liganden (orange) umgeben (siehe Abbildung 43). Sie weisen eine verzerrt quadratisch-planare Schwefelkoordination auf (NiS_4). Die weiteren zwei Nickelatome befinden sich in einer atypischen Ligandensphäre. Diese Metallatome sind

jeweils von einem μ_2 - und zwei μ_3 -Schwefelatomen sowie dem Carben-Kohlenstoffatom des Carbenliganden (CNiS_3) umgeben.

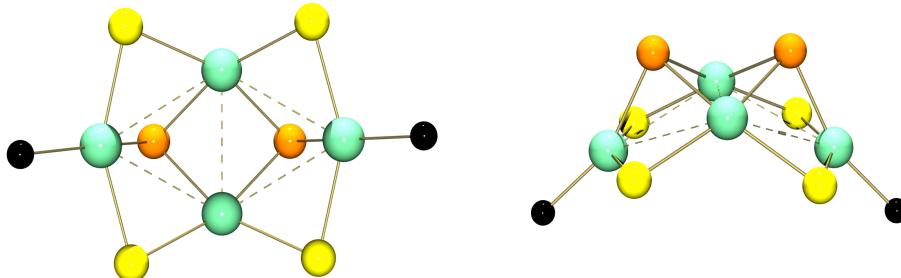


Abbildung 43: Struktur der $\text{Ni}_4\text{S}_6\text{C}_2$ -Einheit aus zwei Perspektiven in 8

Alle Nickelatome besitzen in 8 die Oxidationszahl +2. Die Nickelatome, die sich in den CNiS_3 -Einheiten befinden, zeigen eine erhebliche Abweichung von der gewöhnlichen quadratisch-planaren $\text{Ni}(\text{II})$ -Koordination und weisen eine tetraedrische Verzerrung auf. Die Abweichung der einzelnen C- und S-Atome von den besten Ebenen durch die einzelnen Atome der CS_3 -Einheiten liegen zwischen 0.4432 und 0.3562 Å. Auch die beiden Nickelatome liegen nicht exakt in den besten CS_3 -Ebenen, sondern außerhalb (Ni(1): +0.017 Å, Ni(2): -0.040). Eine vergleichbare Verzerrung findet sich in der höher-kernigen cyclischen $\text{Ni}(\text{II})$ -Verbindung $\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe})_{12}$.^[76]

Die individuellen Nickel-Nickel-Abstände in 8 liegen zwischen 2.952 und 2.720 Å. Während der mittlere $\text{Ni}-\mu_2\text{-S}$ -Abstand 2.238 Å beträgt, liegt der mittlere $\text{Ni}-\mu_3\text{-S}$ -Abstand bei 2.186 Å.

Tabelle 27: Die $\mu_3\text{-S-Ni}$ - und $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ -Abstände in 8

Abstände [Å]			
$\mu_3\text{-S-Ni}$	Abstand	Ni-Ni	Abstand
$\mu_3\text{-S(1)-Ni(1)}$	2.192(2)	Ni(1)-Ni(3)	2.898(1)
$\mu_3\text{-S(1)-Ni(3)}$	2.186(2)	Ni(1)-Ni(4)	2.945(1)
$\mu_3\text{-S(1)-Ni(4)}$	2.180(2)	Ni(2)-Ni(3)	2.952(1)
$\mu_3\text{-S(2)-Ni(2)}$	2.189(2)	Ni(2)-Ni(4)	2.907(1)
$\mu_3\text{-S(2)-Ni(3)}$	2.185(2)	Ni(3)-Ni(4)	2.720(1)
$\mu_3\text{-S(2)-Ni(4)}$	2.184(2)		
Mittelwert	2.186	Mittelwert	2.884(1)

Ergebnisse

Die Bindungen innerhalb der Nickel-Kohlenstoff-Fragmente (C_{Carben}) sind 1.924 bzw. 1.932 Å lang und damit im üblichen Bereich, den man sonst auch bei anderen Ni(II)-Carben-Komplexen findet.^[77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]

4.8.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}^{\prime}\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{-NHC})_5]\text{I}_2$ (9)

Die Verbindung **9** kristallisiert aus THF in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn . Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 17.199(3)$, $b = 28.645(3)$, $c = 12.210(2)$ Å bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R_1 = 0.0877$ und $wR_2 = 0.217$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 28 entnommen werden.

Ergebnisse

Tabelle 28: $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{-NHC})_5]\text{I}_2$ (9) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{98}\text{N}_{10}\text{Ni}_3\text{OS}_2$
Formalgewicht	1131.64
Messtemperatur	120 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Gitterkonstanten	$a = 17.199(3)$ Å $b = 28.645(3)$ Å $c = 12.210(2)$ Å
Volumen der Elementarzelle	6015.1(10) Å ³
Z	4
D_x	1.450 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.070 mm ⁻¹
F(000)	2672
Kristallgröße	0.42 x 0.04 x 0.03 mm
Messbereich in θ	1.38 bis 23.28°
Index-Bereiche	$-19 \leq h \leq 19, -31 \leq k \leq 31, -13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	32665
davon unabhängig	4335 [R(int) = 0.1911]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.9405 und 0.4769
Verfeinerung (F ²)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	4335 / 0 / 237
Goodness-of-fit	0.915
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0877 / 0.2174
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.1548 / 0.2469
Rest-Differenzelektronendichte	+1.356 (in der Nähe von I2) und -0.959 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **9** liegt das Komplex-Anion der Zusammensetzung $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S'}\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]$ (**9a**) vor. Die Anordnungen und die Bezeichnungen der Atome sind in der Abbildung 44 dargestellt.

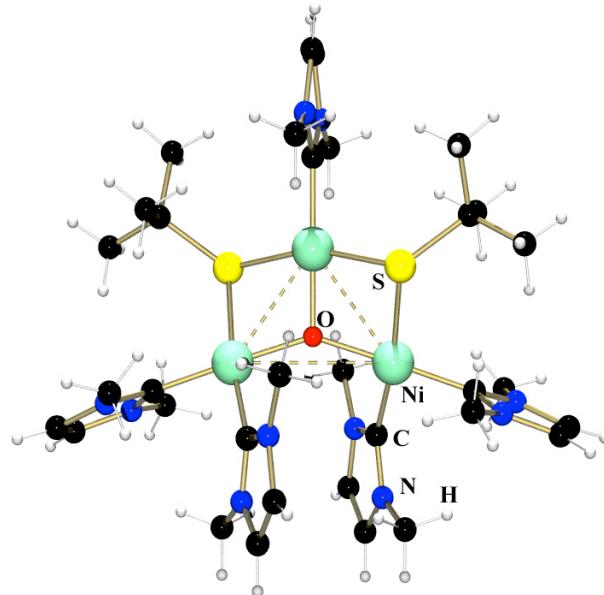


Abbildung 44: Struktur der Verbindung $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S'}\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]$

Die dreikernige Verbindung besitzt eine $\text{Ni}_3\text{OS}_2\text{C}_5$ -Einheit. Die Nickelatome dieser Einheit bilden ein gleichschenkliges Dreieck. Im Zentrum dieses Ni-Dreiecks befindet sich ein Sauerstoffatom, das an alle Nickelatome gleichzeitig gebunden ist. Das Komplex-Anion **9a** besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch die Atome Ni(2) und O(1) verläuft.

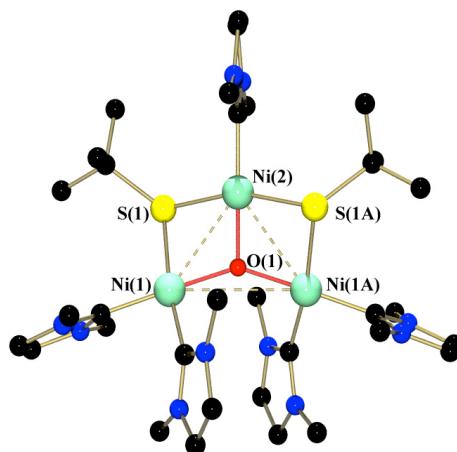


Abbildung 45: Struktur der Verbindung **9a** (ohne H-Atome)

Über den gleich langen Kanten der Ni-Dreiecke sind μ_2 -Schwefelliganden angeordnet. Die Thiolatliganden liegen symmetrisch ober- und unterhalb diesen Kanten. Die

Koordinationszahlen der Nickelatome auf der längeren Seite des gleichschenkligen Dreiecks werden von jeweils zwei Me₂NHC-Liganden zu vier vervollständigt.

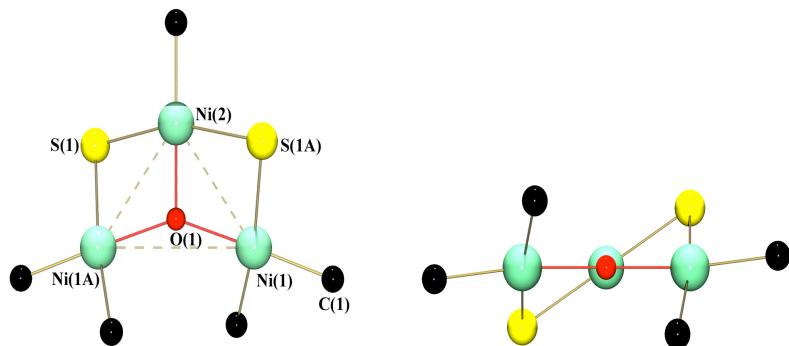


Abbildung 46: Struktur der Ni₃OS₂C₅-Einheit aus zwei Perspektiven

Der μ_3 -Sauerstoff liegt exakt in der Ni₃-Ebene (siehe Abb. 36). Die Ni- μ_3 -O-Bindungslängen liegen zwischen 1.841(3) und 1.799(10) Å. Somit sind sie kürzer als die literaturbekannten Werte.^[85,86,87,88,89,90] Die gleich langen Kanten des Nickeldreiecks haben eine Länge von 2.924 Å, während die dritte Kante 3.521 Å lang ist. Der mittlere Nickel-Carbenkohlenstoff-Abstand beträgt 1.891 Å und liegt damit in der von anderen Ni(II)-Carben-Komplexen bekannten Größenordnung.^[85-90]

Tabelle 29: Die μ_3 -O(1)-Ni- und Ni \cdots Ni-Abstände in **9a**

Abstände [Å]			
μ_3 -O(1)-Ni	Abstand	Ni-Ni	Abstand
μ_3 -O(1)-Ni(1)	1.841(3)	Ni(1)-Ni(2)	2.924(2)
μ_3 -O(1)-Ni(1A)	1.840(3)	Ni(1A)-Ni(2)	2.924(2)
μ_3 -O(1)-Ni(2)	1.799(1)	Ni(1)-Ni(1A)	3.521(2)
Mittelwert	1.827(2)	Mittelwert	3.123(2)

Alle Ni-Atome in **9a** besitzen die Oxidationszahl +2. Das Nickelatom an der Spitze des gleichschenkligen Dreiecks ist von zwei μ_2 -Thiolat-Schwefel-, einem μ_3 -Sauerstoff- und einem Carben-Kohlenstoffatom des NHC-Liganden exakt quadratisch-planar umgeben (ONiS₂C). Beide anderen Ni-Atome weisen mit einem μ_3 -Sauerstoff-, einem μ_2 -Thiolat-Schwefelatom und zwei Kohlenstoffatome der NHC-Liganden annähernd quadratisch-planare Koordination auf (ONiSC₂).

4.8.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{S}^t\text{Bu})_2(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (10)

Die Verbindung **10** kristallisiert aus THF in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe P21/c. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.785(3)$, $b = 10.040(3)$, $c = 29.736(4)$ Å sowie $\beta = 100.38(6)$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0463$ und $wR2 = 0.0862$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle 30 entnommen werden.

Ergebnisse

Tabelle 30: $[\text{Ni}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{-NHC})_2]$ (**10**) Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{NiS}_2$
Formalgewicht	597.64
Messtemperatur	120 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 11.7849(15)$ Å $b = 10.0401(13)$ Å $c = 29.736(4)$ Å $\beta = 100.34(6)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3461.3(8) Å ³
Z	4
D_x	1.147 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.704 mm ⁻¹
F(000)	1304
Kristallgröße	0.35 x 0.29 x 0.2 mm
Messbereich in θ	1.76 bis 27.10°
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	23203
davon unabhängig	6765 [R(int) = 0.0827]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten
max. und min. Transmission	0.8720 und 0.7907
Verfeinerung (F^2)	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	6765 / 0 / 334
Goodness-of-fit	0.827
R1, wR2 ($I > 2 \sigma(I)$)	0.0463 / 0.0862
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0820 / 0.0944
Rest-Differenzelektronendichte	0.518 und -0.294 e.Å ⁻³

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **10** liegt das neutrale Molekül der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{S'}\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ vor. Die Anordnungen und die Bezeichnungen der Atome sind in der Abbildung 47 dargestellt.

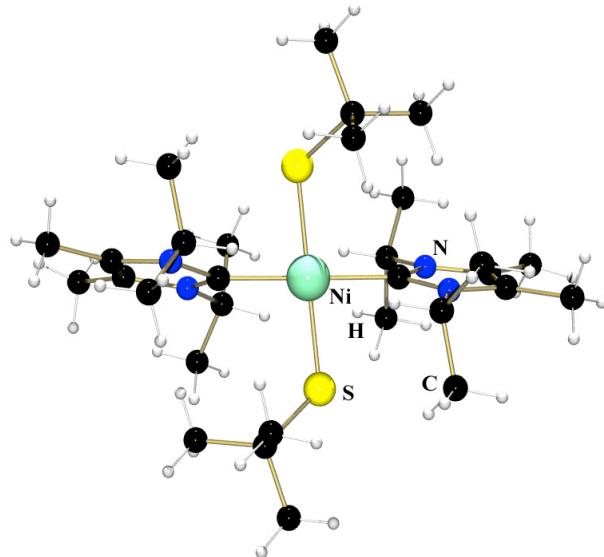


Abbildung 47: Struktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{S'}\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**10**)

Die neutrale einkernige Verbindung $\text{Ni}(\text{S'}\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2$ **10** besitzt eine NiS_2C_2 -Einheit. Das zentrale Metallatom ist in dieser Einheit von jeweils zwei Thiolat-Schwefel- und Carben-Kohlenstoffatomen umgeben und weist somit eine gemischte Thiolat-NHC-Ligandensphäre auf.

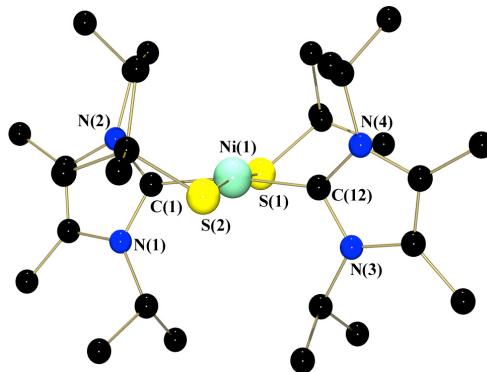


Abbildung 48: Struktur der Verbindung **10** (ohne H-Atome)

Das Nickelatom besitzt in **10** die Oxidationszahl +2. Es ist von den Thiolat- und NHC-Liganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die verschiedenenartigen Liganden verursachen unterschiedlich lange $\text{Ni-C}_{\text{Carben}}$ und Ni-S -Abstände, damit ist die Anordnung der $\text{Ni}, \text{S}, \text{C}$ -Atome nicht völlig planar. Das Nickelatom ragt um 0.1529 \AA aus der besten Ebene durch die S,C-Atome heraus (siehe Abbildung 49).

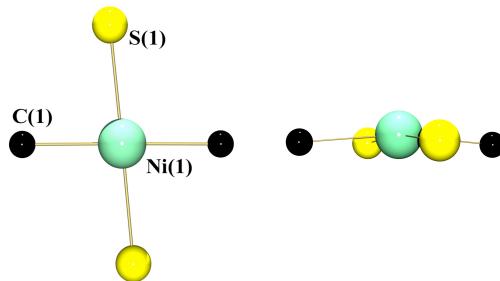


Abbildung 49: Die NiS_2C_2 -Einheit in **10** aus zwei Perspektiven

Die Bindungen innerhalb der Nickel-Kohlenstoff-Fragmente (C_{Carben}) sind 1.926 bzw. 1.909 Å lang. Somit sind sie vergleichbar mit den Ni-C_{Carben}-Abständen, die in den Verbindungen **8**, **9** und literaturbekannten Ni(II)-Komplexen zu finden sind.^[77-84]

Tabelle 31: Die Ni-S- und Ni-C_{Carben}-Bindungslängen in **10**

Abstände [Å]			
Ni-S	Abstand	Ni-C _{Carben}	Abstand
Ni(1)-S(1)	2.227(2)	Ni(1)-C(1)	1.926(3)
Ni(1)-S(2)	2.244(2)	Ni(1)-C(12)	1.909(3)
Mittelwert	2.236(2)	Mittelwert	1.917(3)

Der mittlere Nickel-Schwefel-Abstand liegt in **10** bei 2.236 Å. Damit ist die Ni-S-Bindung geringfügig länger als in anderen Nickel(II)-Komplexen, die eine gemischte S,C_{Carben}-Koordination aufweisen.^[91,92]

4.8.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Verbindungen $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}'\text{Bu})_4(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**8**), $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]\text{I}_2$ (**9**) und $[\text{Ni}(\text{S}'\text{Bu})_2(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**10**) wurden bei Derivatisierungsexperimenten von höherkernigen niedervalenten Nickel-*tert*Butanthiolat-Komplexen mit NHCs als Nebenprodukt erhalten. Diese Experimente hatten ursprünglich zum Ziel, die verbrückenden Thiolatliganden durch NHCs zu ersetzen bzw. um weitere neutrale Liganden zu ergänzen. Dabei laufen jedoch unübersichtliche Abbaureaktionen ab, wobei die hier vorgestellten Verbindungen kristallin isoliert werden konnten, während sich verschiedene andere Hauptprodukte einer Charakterisierung entziehen konnten.

Nickelkomplexe mit gemischten Thiolat-Carben-Ligandensphären, wie sie in den Verbindungen **8**, **9** und **10** vorliegen, sind mit Ausnahme von zwei literaturbekannten Vertretern bisher noch vollständig unbekannt. Im Gegensatz zu den von Sellmann beschriebenen Chelat-Komplexen sind die Liganden hier einzähnig und werden in den mehrkernigen Vertretern durch zusätzlich gebundene Sulfido- (**8**) bzw. Oxo-Liganden (**9**) ergänzt.^[91,92] Die Nickelatome besitzen in diesen Komplexen die Oxidationszahl +2 und zeigen für die Ni(II)-Verbindungen übliche quadratisch-planare Koordination.^[32,91,92]

5 Zusammenfassung

Obwohl die Übergangsmetall-Thiolat-Chemie seit nunmehr 35 Jahren intensiv erforscht wird, sind bisher nur wenige Erkenntnisse über gezielte Darstellungen von niedervalenten Nickel-Komplexen mit vollständiger Schwefelligandensphäre bekannt. Da das Interesse an Nickel-Komplexen mit Schwefel-Liganden mit ihrer biologischen Verwendung zusammen hängt, fokussiert es sich auf die Metalloxidationsstufen +2 und +3. Zu Unrecht, wie wir meinen, denn in stärker reduzierten Komplexen mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre liegen außergewöhnliche Bindungsverhältnisse vor. Die hier synthetisierten und charakterisierten Komplexe sind dafür ausgezeichnete Belege und legen die Vermutung nahe, dass sie auch in der Klasse der Metalloenzyme eine gewisse Bedeutung haben könnten. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurde die bisher vorhandene schmale Basis auf eine verbreiterte Grundlage gestellt.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Nickel(II)-chlorid bzw. Nickel(II)-bromid gegenüber *tert*-ButanThiolatliganden in einem Lösungsmittel-Gemisch aus Acetonitril/Methanol konnten fünf-, sieben-, acht-, siebzehn- und zwanzigkernige Komplexe mit ungewöhnlicher trigonal-planarer und in einigen Fällen auch zusätzlicher tetraedrischer Koordination des Nickels synthetisiert und strukturell charakterisiert werden:

- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_5]$ (1)
- $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (2)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_8]$ (3)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9] \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$ (4)
- $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}'\text{Bu})_9]$ (5)
- $[\text{Ni}_{17}\text{S}_5(\text{S}'\text{Bu})_{15}]$ (6)
- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}'\text{Bu})_{10}]$ (7)

Neben diesen Verbindungen gibt es weitere fünf- und achtkernigen Vertreter, die mit anderen Gegenionen hergestellt und strukturell charakterisiert worden sind.^[33,53,54]

Mit der Synthese der Verbindung **1** gelang erstmals ein rationaler Zugang zu einem *tert*-Butanthiolat-substituierten Nickelcluster, der einen μ_5 -verbrückenden Sulfid-Liganden enthält. Das Clusteranion **1a** besitzt eine fast ideale C_{5v} -Symmetrie. Jedes Nickelatom in **1a** ist von den Schwefelatomen trigonal-planar umgeben. Entlang der Kante des Nickel-Fünfecks beträgt der mittlere Nickel-Nickel-Abstand ca. 2.420 Å. Es deutet in Übereinstimmung mit einem Elektronen-delokalisierten System auf Metall-Metall-

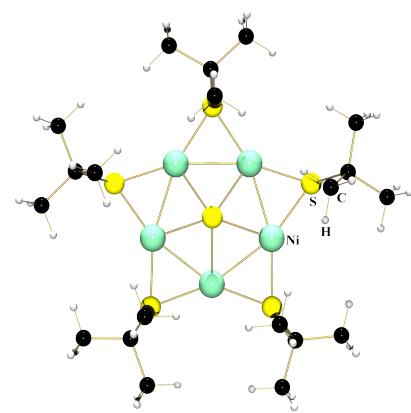


Abbildung 50: Struktur von **1a**

Bindungen hin. In diesem fünfkernigen Clustersystem beträgt die mittlere Oxidationsstufe des Nickels +1.2.

Die Verbindungen **2** und **3** sind zwei neue Mitglieder aus der Familie der niedervalenten Nickel-Thiolat-Komplexe. Sie besitzen jeweils siebenkernige Clusteranionen, in deren Zentrum sich ein μ_7 -Sulfid-Ligand befindet. In beiden Anionen kommen zwei unterschiedliche Koordinationen des Nickelatoms vor. Während die in den Abbildungen 51 und 52 hellgrün dargestellten Ni-Atome von jeweils vier Schwefel-Donorfunktionen umgeben sind, ist die Koordinationszahl für die anderen Nickelatome drei. Im Komplex-Anion **2a** beträgt der mittlere Nickel-Nickel-Abstand 2.473 Å, wobei die Nickelatome eine mittlere Oxidationsstufe von +9/7 aufweisen. Mit einem Mittelwert von 2.595 Å ist der mittlere Ni-Ni-Abstand in **3a** signifikant länger als in **2a**. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **3a** liegt bei +10/7.

Die Verbindungen **4** und **5** sind weitere Mitglieder der Familie, die eine achtkernige Cluster-Einheit besitzen. Im Anion **4a** befindet sich ein μ_6 -Sulfid-Ligand, und alle Nickelatome weisen eine annähernd trigonal-planare Schwefel-Koordination auf. Die Ni-Ni-Abstände des Ni₈-Polyeders liegen zwischen 2.443(2) und 2.477(2) Å. Die mittlere Oxidationsstufe der Nickelatome in **4a** beträgt +10/8 (+1.25). Der Cluster-Komplex **5** ist neben der Verbindung [Ni₅S(SSiMe₃)₅] das erste neutrale Mitglied aus der Klasse der niedervalenten Nickel-Thiolat-Komplexe.^[54] Im Zentrum dieses Komplexes befinden sich μ_7 -Sulfid-Liganden; dadurch ergibt sich für das hellgrün dargestellte Nickelatom eine tetraedrische Schwefel-Ligandesphäre. Alle weiteren Nickelatome sind von jeweils drei Schwefelatomen verzerrt trigonal-planar umgeben. Die Metall-Metall-Abstände des Ni₈-Polyeders liegen zwischen 2.436(2) und 2.495(2) Å. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **5** beträgt +11/8.

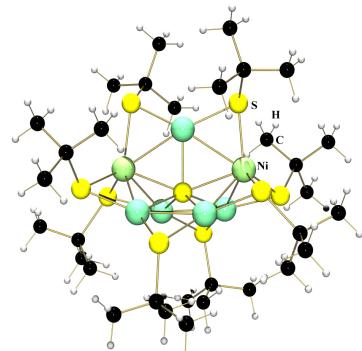


Abbildung 51: Struktur von **2a**

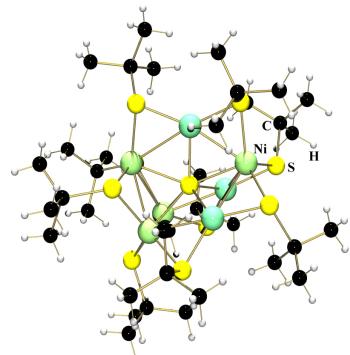


Abbildung 52: Struktur von **3a**

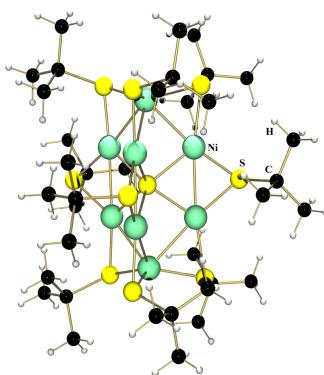


Abbildung 53: Struktur von **4a**

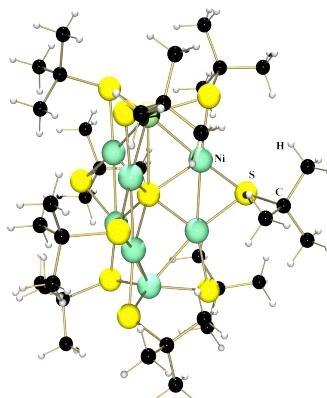


Abbildung 54: Struktur von **5**

Die Komplex-Verbindung **6** ist ein weiteres neues Mitglied aus der niedervalenten Nickel-Cluster-Komplexfamilie. Mit seinen 17 Nickelatomen ist dieses Moleköl der bisher größte neutrale Cluster aus dieser Familie. Er besitzt drei μ_6 - und zwei μ_3 -Sulfid-Liganden und enthält wie **2a**, **3a** und **5** sowohl trigonal-planar als auch tetraedrisch koordinierte Nickelatome. Neben diesen Strukturmerkmalen besitzt dieser Cluster zwei einzigartige Nickelatome, die zusammen mit einem Schwefel- und fünf weiteren Metallatomen eine interessante pentagonale Bipyramide bilden. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **6** beträgt hier +25/17.

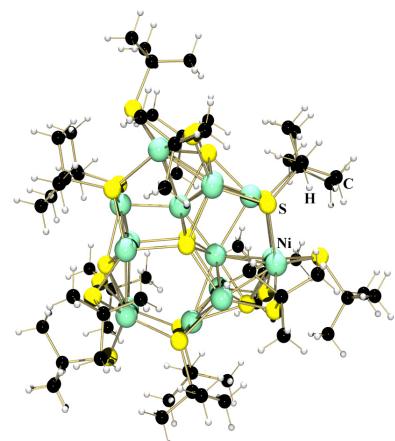


Abbildung 55: Struktur von **6**

Die Komplex-Verbindung **7** gehört ebenfalls zur Familie der niedervalenten Nickel-Cluster-Komplexe. Ihr Anion **7a** stellt mit zwanzig Nickelatomen den bisher größten Cluster-Komplex dar. Während in **7a** die äußeren zehn Nickelatome von vier Schwefel-Liganden tetraedrisch koordiniert sind, weisen die inneren zehn Nickelatome mit einem μ_5 -Sulfid-Ion und zwei μ_4 -Sulfid-Schwefelatomen eine trigonal-planare Koordination auf. Diese äußeren und inneren Nickelatome tragen mit jeweils sechs bzw. vier Nickelnachbarn zu den außergewöhnlichen Strukturmerkmalen bei. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in **7a** beträgt +1.6.

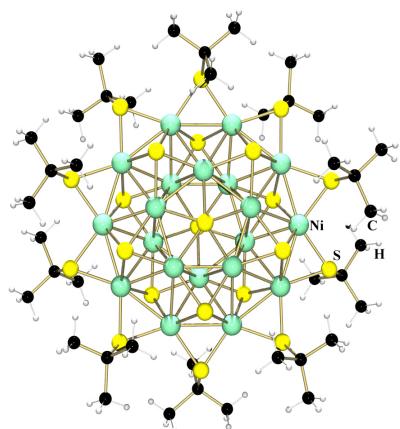


Abbildung 56: Struktur von **7**

Die Verbindungen $[\text{Ni}_4\text{S}_2(\text{S}^t\text{Bu})_4(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**8**), $[\text{Ni}_3\text{O}(\text{S}^t\text{Bu})_2(\text{Me}_2\text{NHC})_5]\text{I}_2$ (**9**) und $[\text{Ni}(\text{S}^t\text{Bu})_2(^i\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{NHC})_2]$ (**10**) wurden bei Derivatisierungsexperimenten von Komplex-Verbindung **4** mit NHCs als Nebenprodukt erhalten.

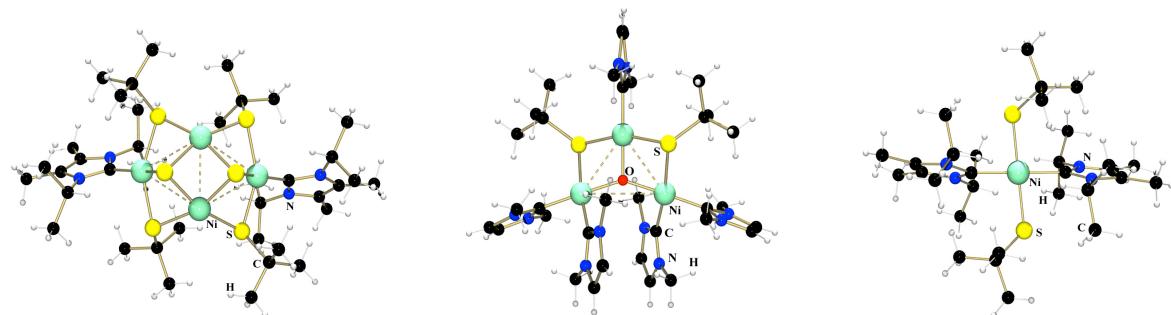


Abbildung 57: Struktur von **8**, **9a** und **10**

Zusammenfassung

Diese Experimente hatten ursprünglich zum Ziel, die Thiolatliganden durch NHCs zu ersetzen bzw. um weitere neutrale Liganden zu ergänzen. Dabei laufen jedoch unübersichtliche Abbaureaktionen ab, wobei die hier vorgestellten Verbindungen kristallin isoliert werden konnten, während sich verschiedene andere Hauptprodukte einer Charakterisierung entziehen konnten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden **2004**.
- [2] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**.
- [3] R. M. R. -Malone, *Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey **2002**.
- [4] N. Dixon, C. Gazzola, R. L. Blakely, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4131.
- [5] U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud, R. K. Thauer, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1998**, 8, 749.
- [6] B. Soboh, *Dissertation*, Philipps Universität **2004**.
- [7] J. R. Lancaster, *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH Verlag, Weinheim **1988**.
- [8] M. Atta, J. Meyer, *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1476, 368.
- [9] C. Aubert, M. Brugna, A. Dolla, M. Bruschi, M.-T. Giudici-Orticoni, *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1476, 85.
- [10] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim **1985**.
- [11] N. Dixon, C. Gazzola, R. L. Blakely, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4131.
- [12] M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, J. J. Smee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 533.
- [13] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, 373, 580.
- [14] A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps, *Dalton Trans.* **2003**, 4030.
- [15] L. D. Slep, F. Neese, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2942.
- [16] K. A. Bagley, E. C. Duin, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, W. H. Woodruff, *Biochemistry* **1995**, 34, 5527.
- [17] R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. Albracht, *Nature* **1997**, 385, 126.
- [18] E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998.
- [19] B. Manunza, S. Deiana, M. Pintore, V. Solinas, C. Gessa, *J. Mol. Struct.* **1997**, 419, 33.
- [20] M. A. Pearson, R. A. Schaller, L. O. Michel, P. A. Karplus, R. P. Hausinger, *Biochemistry* **1998**, 37, 6214.
- [21] J. G. Ferry, *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 49, 305.
- [22] D. R. Abbanat, J. G. Ferry, *J. Bacteriol.* **1990**, 172, 7145.
- [23] L. Gremer, V. Svetlitchnyi, O. Meyer, H. Dobbek, R. Huber, *BIOspektrum* **2001**, 5, 415.
- [24] S. W. Ragsdale, H. G. Wood, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1991**, 26, 261.
- [25] H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer, *Science* **2001**, 293, 1281.
- [26] B. E. Mann, R. Motterlini, *Chem. Commun.* **2007**, 4197.
- [27] H. K. Loke, G. N. Bennett, P. A. Lindahl, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, 97, 12530.
- [28] S. W. Ragsdale, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3317.
- [29] A. Pfaltz, B. Juan, A. Fassler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Diekert, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 828.
- [30] W. Grabarse, F. Mahlert, E. C. Duin, M. Goubeaud, S. Shima, R. K. Thauer, V. Lamzin, U. Ermler, *J. Mol. Biol.* **2001**, 309, 315.
- [31] R. P. Hausinger, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 279.
- [32] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769.
- [33] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 61.
- [34] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 245.
- [35] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742.

- [36] M. Köckerling, *Dissertation*, Universität Duisburg, Duisburg **1992**.
- [37] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1277.
- [38] W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3886.
- [39] A. D. Watson, C. H. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2820.
- [40] A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1464.
- [41] D. G. Holah, D. Coucovanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1932.
- [42] K. Matsumoto, H. Nakano, S. OOI, *Chem. Lett.* **1988**, 5, 823.
- [43] T. Yamamura, H. Miyamae, Y. Katayama, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1985**, 3, 269.
- [44] A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 948.
- [45] G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4779.
- [46] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 657.
- [47] B. Krebs, G. Henkel, *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [48] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Albata, J. L. Brianso, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 39
- [49] M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1121.
- [50] B. K. Koo, E. Block, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* **1988**, 7, 1397.
- [51] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, 8, 2836.
- [52] I. A. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1201.
- [53] A. Müller, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1005.
- [54] O. L. Sydora, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkowsky, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **2004**, 650.
- [55] Mehmet Özer, *Diplomarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2005**.
- [56] A. Müller, *Dissertation*, Universität Duisburg, Duisburg, **1997**.
- [57] T. Krueger, *Dissertation*, Universität Münster, Münster, **1990**.
- [58] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831.
- [59] T. Krueger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 54.
- [60] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Volume A*, D. Reidel Publishing Company, New York **1983**.
- [61] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), *International Tables for X-Ray Crystallography, Volume IV*, Kynoch Press, Birmingham **1974**.
- [62] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706.
- [63] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1406.
- [64] H. Brunner H, Cattey, W. Meier, Y. Mugnier, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3796.
- [65] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943.
- [66] R. Seidel, R. Kliss, S. Weissgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2791.
- [67] D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 307.
- [68] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 706.
- [69] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.

- [70] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.
- [71] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.
- [72] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [73] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772.
- [74] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627.
- [75] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [76] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Polyhedron* **1999**, 18, 3407.
- [77] K. Miki, H. Taniguchi, Y. Kai, N. Kasai, K. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1178.
- [78] W. K. Dean, R. S. Charles, D. G. V. Derveer, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3328.
- [79] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Organometallics* **1992**, 11, 2346.
- [80] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 538.
- [81] C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 582.
- [82] W. A. Hermann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, 16, 2209.
- [83] R. E. Douthwaite, D. Häussinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, *Organometallics* **1999**, 18, 4584.
- [84] X. Wang, S. Liu, G.-X. Jin, *Organometallics* **2004**, 23, 6002.
- [85] A. Singh, U. Anandhi, M. A. Cinelli, P. R. Sharp, *Dalton Trans.* **2008**, 2314.
- [86] B. Biswas, U. Pieper, T. Weyhermüller, and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6781.
- [87] M. E. Nikiforova, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, V. N. Ikorskii, I. V. Smolyaninov, *Russ. Chem. Bull. Int. Edit.* **2007**, 56, 943.
- [88] S. Ma, X.-S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3432.
- [89] D.-Y. Wu, W. Huang, W.-J. Hua, Y. Song, C.-Y. Duan, S.-H. Li, Q.-J. Meng, *Dalton Trans.* **2007**, 1838.
- [90] S. M. Humphrey, R. A. Mole, M. McPartlin, E. J. L. McInnes, P. T. Wood, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5981.
- [91] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Organometallics* **1992**, 11, 2346.
- [92] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Matthias Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 538.