

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