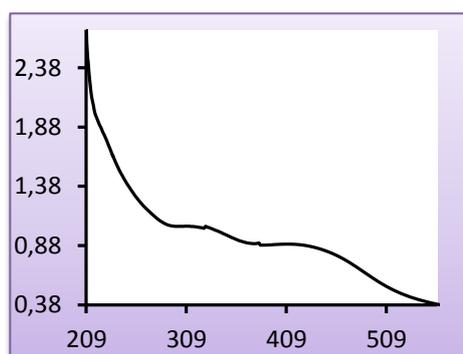
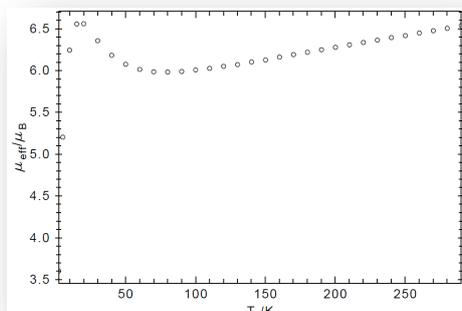
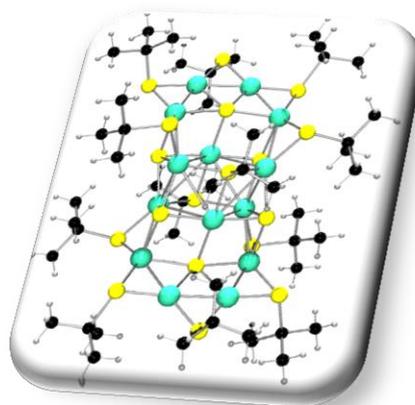
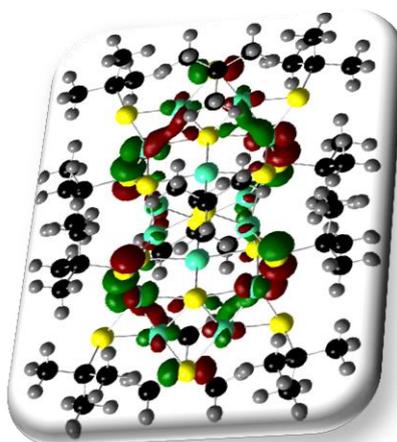
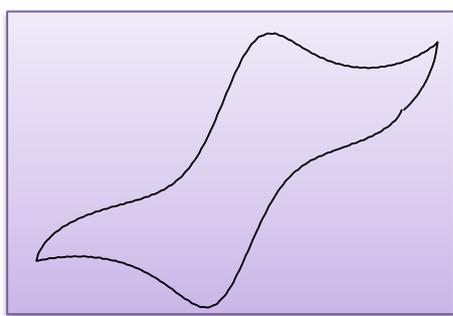


Niedervalente Nickel Komplexe mit reinen Schwefel- sowie gemischten Schwefel- und Phosphor-Ligandensphären



Anorganische Chemie

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

von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

Vorgelegte Dissertation

Von
Muhammad Ayaz

aus

Peshawar (Pakistan)

Paderborn 2014

Erster Gutachter: Prof. Dr. G. Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. H. Egold

Datum der Einreichung: 10.7.2014

Datum der mündlichen Prüfung: 1.9.2014

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Januar 2009 bis September 2012 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 Priv. Doz. 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 Dr. U. Flörke vielmals.

Für die elektrochemischen Untersuchungen danke ich Dr. Adam Neuba herzlich.

Für die DFT-Rerechnungen und freundliche Korrektur dieser Arbeit danke ich insbesondere Alexander Oppermann vielmals.

Ich danke auch Frau Katharina Hollmann für die hilfreichen Korrekturvorschläge.

Meinen Laborkollegen/innen und Kollegen

Dr. Mehmet Özer, Herr Jörg Schröder, Herr Martin Bernard, Dr. Aziza Ahmida, Dr. 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.



*Meinen lieben Eltern, meiner Frau
und meinen Geschwistern
in tiefer Dankbarkeit und Liebe*

*The truth is that the religious and
the scientific processes, though involving
different methods, are identical in their final aim.*

Both aim at reaching the most real.

(Dr. Muhammad Iqbal)

*Was du immer tun kannst oder
wovon du träumst - fange es an.*

In der Kühnheit liegt Genie,

Macht und Magie.

(Johann W. von Goethe)

Abstract

Low-valent Nickel complexes with Sulfur-only and mixed Sulfur and Phosphorus ligand spheres

As nickel complexes with sulfur containing ligands are well known in biological systems, research in the last four decades was mainly focused on the synthesis of nickel thiolate complexes in the oxidation state +II. In the literature there is less information on the selective synthesis of low-valent nickel thiolate complexes. We suppose this to be erroneous, particularly because many low-valent nickel thiolate complexes show exceptional bonding properties. The nickel complexes synthesized and characterized in this thesis give an excellent example of these remarkable properties and they are supposed to be important with reference to metalloenzymes.

The synthesis and characterization of *tert*-thiolate ligands as well as organic sulfides is the focus of the first part of this thesis. In the second part the coordination properties of these ligands towards nickel are investigated. In the framework of the investigation of the reactivity of the *tert*-thiolate ligand with the Ni(II)- or phosphane-Ni(II)-precursor, respectively, new types of two-, five-, fourteen- and twenty-nuclear low valent nickel thiolate complexes with unusual trigonal planar coordination and in some cases additional tetrahedral coordination of the nickel centers were synthesized and structurally characterized. In addition, the new complexes and already described nickel thiolate complexes^[67] $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_8][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**25**), $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]_2[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_8][(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3$ (**26**), $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]$ (**27**) and $[\text{Ni}_{17}(\mu_5\text{-S})_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_6(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]$ (**29**) are investigated by UV/Vis spectroscopy, cyclovoltammetry as well as DFT-calculations for selected complexes.

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

Furthermore the reactions of *tert*-thiolate ligands with NHC-Ni(II)-precursors (NHC = N-heterocyclic carbenes) and Ni(II)-bromid afforded numerous mononuclear NHC-Nickel-

thiolate and dinuclear Nickel-thiolate complexes with unusual structural motifs, which have been structurally, spectroscopically and electrochemically characterized

- [Ni(SPent)₂(NHC)₂] (**12**)
- [Ni(S*t*Oct)₂(NHC)₂] (**13**)
- [Ni(SAd)₂(NHC)₂] (**14**)
- [Ni(S*t*Bu)₂(NHC)₂] (**15**)
- [Ni(NHC-CS₂)₂(I)₂] (**16**)
- [Ni₂(S*t*Oct)₆K₂(DMF)₄] (**17**)
- [Ni₂(S*t*Oct)₆K₂(CH₃CN)₂(Ph₃PO)₂] (**18**)

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

NHC-Ni(II)- bzw. zweikernigen Ni(II)-Thiolat-Komplexen mit ungewöhnlichem Strukturmotiv, welche ebenfalls strukturell, spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert worden sind.

- [Ni(SPent)₂(NHC)₂] (12)
- [Ni(SrOct)₂(NHC)₂] (13)
- [Ni(SAd)₂(NHC)₂] (14)
- [Ni(SrBu)₂(NHC)₂] (15)
- [Ni(NHC-CS₂)₂(I)₂] (16)
- [Ni₂(SrOct)₆K₂(DMF)₄] (17)
- [Ni₂(SrOct)₆K₂(CH₃CN)₂(Ph₃PO)₂] (18)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.2	Bioanorganische Chemie der Übergangsmetalle	2
1.3	Bioanorganische Chemie des Nickels	3
1.3.1	Nickelhaltige Metalloenzyme.....	4
1.3.1.1	Hydrogenase.....	4
1.3.1.2	NiFe-Hydrogenase.....	5
1.3.1.3	Kohlenmonoxid-Dehydrogenase.....	7
1.3.1.4	Urease.....	10
1.3.1.5	Methyl-Coenzym-M-Reduktase (MCR).....	11
1.4	Schwefel als biologische Ligand-Donorfunktion	13
1.5	Nickel(II)-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandensphäre	13
1.5.1	Einkernige Nickel-Thiolat-Komplexe.....	14
1.5.2	Zweikernige Nickel-Thiolat-Komplexe.....	15
1.5.3	Dreikernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe.....	17
1.5.4	Vier- und höherkernige Nickel-Thiolat-Komplexe.....	19
1.6	Niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe	21
1.6.1	Fünfkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe.....	22
1.6.2	Siebenkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe.....	24
1.6.3	Achtkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe.....	24
1.7	Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre	26
1.7.1	Einkernige Komplexe.....	26
1.7.2	Zweikernige Komplexe.....	27
2.	Zielsetzung	30
3.	Experimenteller Teil	31
3.1	Allgemeines zu den Arbeitsmethoden	31
3.1.1	Analytische und spektroskopische Methoden.....	31
3.2	Ligandensynthese	33
3.2.1	Darstellung von 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol (1).....	33
3.2.2	Darstellung von Bis(2-phenyl-2-isopropyl)-thioether (2).....	34
3.2.3	Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanthiol (3).....	35
3.2.4	Darstellung von Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (4).....	36
3.2.5	Darstellung von Natrium-2-methylpropan-2-thiolat (NaStBu) (5).....	36
3.2.6	Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (6).....	37
3.2.8	Darstellung von Verbindung (7).....	37
3.3	Darstellung von Nickel(II)-salzen	38

3.3.1	Synthese von Bis(benzyltriethylammonium)tetrachlornickelat(II) (8)	38
3.3.2	Synthese von Bis(benzyltriphenylphosphoranyliden)ammoniumtetrachlornickelat(II) (9).....	38
3.3.3	Synthese von Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)dichlorid (10).....	38
3.3.4	Synthese von Bis(triphenylphosphonium)nickel(II)dichlorid (11)	39
3.4	Nickel(II)-Komplexen mit S- und NHC-Ligandensphäre	39
3.4.1	Synthese von $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (12).....	39
3.4.2	Synthese von $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (13).....	40
3.4.3	Synthese von $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (14).....	41
3.4.4	Synthese von $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (15)	41
3.4.5	Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat)nickel(II)diiodid (16)	42
3.5	Zweikernige Ni(II)-Komplexe	42
3.5.1	Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17).....	42
3.5.2	Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (18).....	43
3.6	Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre.....	43
3.6.1	Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (19).....	43
3.6.2	Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (20).....	44
3.6.3	Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21).....	44
3.7	Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandensphäre	45
3.7.1	Synthese von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (23).....	45
3.7.2	Synthese von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (24)	45
3.7.3	Siebenkernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (25)	46
3.7.4	Synthese von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]_2[\text{Ni}_7\mu_7\text{-S}(\mu\text{-StBu})_8][\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_3$ (26) ^[67]	46
3.7.5	Achtkerniger Komplex $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]$ (27)	47
3.7.6	Vierzehnkerniger Komplex $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_5\text{-StBu})_2(\mu\text{-StBu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (28)... 47	
3.7.7	Siebzehnkerniger Komplex $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-StBu})_6(\mu\text{-StBu})_9]$ (29).....	48
3.7.8	Zwanzigkerniger Komplex $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu\text{-StBu})_{10}][(\text{NEt}_4)_2]$ (30).....	48
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Ligandensynthese	49
4.1.1	Motivation und synthetische Aspekte.....	49
4.1.2	2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol (1).....	50
4.1.3	Bis(2-phenyl-2-isopropyl)-thioether (2)	52
4.1.4	Kalium- bzw. Benzyltriphenyl-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (4), (BzPh ₃ StOct) (4a)	55
4.1.5	Synthese von Verbindung $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2]$ (7)	56

Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandensphäre	59
4.2 Der fünfkernige Nickel-Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (23)	59
4.2.1 Synthetische Aspekte.....	59
4.2.2 Röntgenstrukturanalyse	60
4.2.3 Das UV/Vis-Spektrum.....	63
4.3 Der fünfkernige Nickel-Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (24).....	64
4.3.1 Synthetische Aspekte.....	64
4.3.2 Röntgenstrukturanalyse	65
4.2.3 Das UV/Vis-Spektrum.....	68
4.3.4 Elektrochemische Untersuchung	69
4.4 Siebenkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe.....	69
4.4.1 Synthetische Aspekte.....	69
4.4.2 Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (25).....	71
4.4.3 Elektrochemische Untersuchung von (25)	72
4.5.1 DFT-Rechnungen von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]$ (26a)	73
4.5.2 Das UV/Vis-Spektrum von (26)	77
4.5.3 Elektrochemie und Massenspektrometrie von (26).....	78
4.6 Der Achtkerniger Komplex $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]$ (27)	81
4.6.1 Elektrochemische Untersuchung	81
4.6.2 Das UV/Vis-Spektrum.....	83
4.7 Der Vierzehnkerniger Komplex (28).....	85
4.7.1 Röntgenstrukturanalyse	85
4.7.2 Das UV/Vis-Spektrum.....	90
4.7.3 Elektrochemische- und Magnetochemische Untersuchung.....	90
4.8 Der Siebzehnkerniger Komplex (29)	92
4.8.1 DFT-Rechnungen.....	92
4.8.2 Das UV/Vis-Spektrum.....	96
4.8.3 Elektrochemische Untersuchung	96
4.9 Der Zwanzigkerniger Komplex (30).....	97
4.9.1 Röntgenstrukturanalyse	97
4.9.2 Elektrochemische Untersuchung	103
4.10 Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre.....	104
Zweikernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{Ph}_3\text{P})_n]$	104
(R = <i>t</i> Oct, n = 2; R = <i>t</i> Bu, n = 2 und 3)	104
4.10.1 Motivation und synthetische Aspekte.....	104
4.10.2 Röntgenstrukturanalyse	106
4.10.3 DFT-Rechnungen	109

4.10.4	Die UV/Vis-Spektren von (19) und (20)	111
4.10.5	Elektrochemische Untersuchung von (19) und (20)	112
4.11.2	Röntgenstrukturanalyse	113
4.11.3	DFT-Rechnungen	116
4.11.4	Das UV/Vis-Spektrum von (21)	118
4.11.5	Elektrochemische Untersuchung von (21)	118
4.12	Zweikernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2\text{L}_4]$	119
	(L = DMF, Ph_3PO , CH_3CN)	119
4.12.1	Motivation und synthetische Aspekte	119
4.12.2	Röntgenstrukturanalyse	120
4.12.3	Die UV/Vis-Spektren von (17) und (18)	124
4.12.4	Elektrochemische Untersuchung von (17)	126
4.13	Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre	127
4.13.1	Motivation und synthetische Aspekte	127
4.13.2	Röntgenstrukturanalyse	129
4.13.3	Die UV/Vis-Spektren von Komplexe (12-15)	133
4.13.4	Elektro- und Spektroelektrochemie	136
4.14	Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2- dithiocarboxylat)nickel(II)diiodid $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (16)	139
4.14.1	Motivation und Synthetische Aspekte	139
4.14.2	Röntgenstrukturanalyse	139
5.	Zusammenfassung	142
6.	Anhang	149
7.	Literaturverzeichnis	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Schematische Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase ^[22] b) das aktive Zentrum aus <i>d. gigas</i> . ^[23]	6
Abbildung 2: a) Faltblatt-Struktur der [NiFe]-Hydrogenase (Grün = große Untereinheit, blau = kleine Untereinheit) b) und aktives Zentrum (oxidierte Form). ^[25] X = O oder S.	6
Abbildung 3: Mechanismus von Ni-Fe-Hydrogenase. ^[20]	7
Abbildung 4: Metall-Cluster des aktiven Zentrums von a) C-Cluster der CODH, L = CO b) A-Cluster der ACS ^[31] , L = unbekannt	8
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Untereinheiten des Enzyms CO-Dehydrogenase nach <i>R. P. Hausinger</i> . ^[29]	8
Abbildung 6: Proteinstruktur des Enzyms CO-Dehydrogenase. ^[33]	9
Abbildung 7: a) Vorgeschlagener Mechanismus der A-Cluster in ACS. b) Im Kanal sichtbare gebundene Stellen in der Proteinmatrix der CODH-, ACS-Untereinheiten	10
Abbildung 8: Urease katalysierte Umsetzung von Harnstoff	10
Abbildung 9: (a) Der schematische Ablauf der Reaktion und (b) das aktive Zentrum der Urease. ^[31]	11
Abbildung 10: Die katalysierte Reaktion des MCR durch das Coenzym F430. ^[4]	12
Abbildung 11: a) Struktur des Nickelkomplexes Coenzym F430. ^[40] b) Peptid Falten der MCR. Untereinheiten α , α' sind in rot und orange, Untereinheiten β , β' in dunkelgrün und hellgrün und Untereinheiten γ , γ' in dunkelblau und hellblau dargestellt. ^[19]	12
Abbildung 12: Zwei Arten des Mechanismus der Bildung von Methan durch F430.	13
Abbildung 13: Drei stereochemische Anordnungsmöglichkeiten der quadratisch-planaren NiS ₄ -Einheiten a) cis- Kondensation, b) trans-Kondensation c) Mischform von cis- und trans-Kondensation. ^[60]	14
Abbildung 14: Koordinationsgeometrie eines einkernigen Ni-Arylthiolats.....	14
Abbildung 15: Struktur von a) [Ni(S- <i>o</i> -C ₆ H ₄ Ph) ₄] ²⁻ (1) und b) [Ni(S- <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl) ₄] ²⁻ (2).....	15
Abbildung 16: Struktur von a) [Ni ₂ (SC ₆ H ₂ { <i>i</i> C ₃ H ₇ }) ₃] ₅ ⁻ (3) ^[52] und b) [Ni ₂ (S- <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl) ₆] ²⁻ (4).....	16

Abbildung 17: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_6]^{2-}$ (6). ^[47]	17
Abbildung 18: Koordinationsgeometrie eines dreikernigen Ni-Sulfid-Thiolats.....	17
Abbildung 19: Die Struktur von (7) (links) ^[51] , (8) (Mitte) ^[52, 55] und dessen Ni_3S_7 -Gerüst (rechts).....	18
Abbildung 20: Die Struktur von $\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8$ (11) (ohne H-Atome). ^[62]	19
Abbildung 21: Die Struktur von $\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}$ (12) (ohne H-Atome). ^[62]	20
Abbildung 22: Struktur von Komplexen $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5]^-$ (13) (15).....	22
Abbildung 23: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_5]$ (14). ^[71]	23
Abbildung 24: Struktur von Komplexen $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_8]^-$ (25a) (links) und $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ (26a) (rechts).....	24
Abbildung 25: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ (18a). ^[72, 67]	25
Abbildung 26: Die Struktur von $[\text{Ni}(\text{SDmp})(\text{Ph}_3\text{P})]$ (20). ^[73]	26
Abbildung 27: Die Struktur von (21). ^[74]	27
Abbildung 28: Die Struktur von (22). ^[73]	28
Abbildung 29: Die Struktur von $\text{Ni}(\text{SDxp})(\mu\text{-SDxp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ (24). ^[73]	28
Abbildung 30: Die Struktur von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S-2-biphenylAr})(\mu\text{-H})(\text{dippe})_2]$ (25). ^[75]	29
Abbildung 31: Synthese von (1a).....	50
Abbildung 32: Die Umsetzung von (1a) zu (1).....	50
Abbildung 33: Die Struktur des 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2-thiols (1).....	51
Abbildung 34: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von (1) (I = Intermediat).....	52
Abbildung 35: Synthese von (2).....	52
Abbildung 36: Die Struktur von Bis(2-Phenyl-2-isopropyl)-thioethers (2).....	53
Abbildung 37: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von (2). (I = Intermediat).....	53
Abbildung 38: Die Darstellung des funktionalisierten Alkohols (2b).....	54
Abbildung 39: Die Umsetzung des funktionalisierten Alkohols (2b).....	54
Abbildung 40: Die Umsetzung von (2e)	55
Abbildung 41: Die Darstellung von (3).....	55
Abbildung 42: Die Struktur des Anions $[\text{StOct}]^-$	56
Abbildung 43: Die schrittweise Darstellung von (7).....	57
Abbildung 44: Die Struktur der Verbindung $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2]$ (7).	58
Abbildung 45: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5]^-$ (23a).....	60
Abbildung 46: Ansicht von A) Ni_5S_6 -Gerüst und B) Ni_5S -Einheit.....	61
Abbildung 47: Ansicht der Struktur (23a) aus einer anderen Perspektive.....	62
Abbildung 48: Das UV/Vis-Spektrum von (23) in MeCN.	64

Abbildung 49: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5]^-$ (24a).	65
Abbildung 50: Ansicht von A) Ni_5S_6 -Gerüst und B) Ni_5S -Einheit.....	66
Abbildung 51: Ansicht der Struktur (24a) aus einer anderen Perspektive.....	67
Abbildung 52: Das UV/Vis-Spektrum von (24) in MeCN.	69
Abbildung 53: Cyclovoltammogramm von (24) in MeCN.....	69
Abbildung 54: Das Ni_7 -Gerüst, ein Metall-Analogon des Notricyclens.....	71
Abbildung 55: Das Ni_7 -Gerüst, ein Metall-Analogon des Norbornans.	71
Abbildung 56: Das UV/Vis-Spektrum von (25).	72
Abbildung 57: Die Cyclovoltammogramme von (25).	73
Abbildung 58: Ni_7S_{10} -Gerüst von (26a).....	74
Abbildung 59: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (26a).....	76
Abbildung 60: Das UV/Vis-Spektrum von (26) in CH_3CN	77
Abbildung 61: Das Cyclovoltammogramm von (26).....	78
Abbildung 62: TOF-ESI negative Spektrum von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (26).....	79
Abbildung 63: TOF-ESI Spektrum (a) des Molpeaks von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (b) bzw. weiterer Peak des $\text{Ni}_9\text{S}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_{10}$	80
Abbildung 64: Die Struktur von $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\text{StBu})_9]$ (27).....	81
Abbildung 65: Das Cyclovoltammogramm von (27) im MeCN.....	82
Abbildung 65a: Elektrochemische Reduktion von (27) im MeCN.....	82
Abbildung 66: Das Elektronenspektrum von (27) im MeCN.	84
Abbildung 67: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-StBu})_2(\mu_2\text{-StBu})_{10}]^-$ (28a).	85
Abbildung 68: A) $\text{Ni}_{14}\text{S}_{18}$ - und B) Ni_{14}S_6 -Gerüst des Cluster-Komplexes (28).	86
Abbildung 69: A) Ni_7S_{12} - und B) Ni_6S_2 -Clustereinheit des (28).	87
Abbildung 70: Metall-Analogon des Tricyclo[6.4.1.1]tetradecans.....	87
Abbildung 71: Das UV/Vis-Spektrum von (28) in Aceton.....	90
Abbildung 72: Das Cyclovoltammogramm von (28) in Aceton.....	91
Abbildung 73: SQUID-Messung von (28).	92
Abbildung 74: Die Struktur von (29) (links) und der DFT optimierten Struktur von (29) (rechts).....	94
Abbildung 75: Abbildung der vier chemisch unterschiedlichen Nickel-Atome (a = verzerrt trigonal-planar, b = verzerrt tetraedrisch).	95
Abbildung 76: Darstellung ausgewählter Molekülorbitale von (29).....	95
Abbildung 77: Das UV/Vis-Spektrum von (29) in THF.....	96

Abbildung 78: Das Cyclovoltammogramm von (29) im THF.....	97
Abbildung 79: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu\text{-StBu})_{10}]^{2-}$ (30a).....	98
Abbildung 80: $\text{Ni}_{10}\text{S}_5(\text{StBu})_5$ -Clustergerüst von (30a)	99
Abbildung 81: Struktur von (A) $[\text{Ni}_{10}(\mu_2\text{-StBu})_{10}]$ -Einheit und (B) des $[\text{SNi}_5\text{S}_5]_2$ -Clustergerüsts in (30a)	99
Abbildung 82: Struktur des Ni_{10}S_2 -Ikosaeders.....	100
Abbildung 83: Das Cyclovoltammogramm von (30) im MeCN.....	103
Abbildung 84: Die Synthese von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (19) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (20).	104
Abbildung 85: Die Redoxreaktion des Nickels bzw. der Liganden.	105
Abbildung 86: Die Umsetzung von (20) mit dem <i>tert</i> -Butanthiolat-Liganden in MeCN und MeOH.	106
Abbildung 87: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (19).	107
Abbildung 88: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (19)	110
Abbildung 89: Die UV/Vis-Spektren von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (19) Rot und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (20) Schwarz, in THF.....	111
Abbildung 90: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (19) im THF	112
Abbildung 91: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (20) im THF.	113
Abbildung 92: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21).	114
Abbildung 93: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (21)	117
Abbildung 94: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21) in MeCN.....	118
Abbildung 95: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21) in MeCN.....	119
Abbildung 96: Die Strukturen der Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) (links) und $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (18) (rechts). DMF = Dimethylformamid, OPPh ₃ = Triphenylphosphinoxid.....	120
Abbildung 97: Die Strukturen von Komplexen (17a) und (18a) (links) und das $\text{Ni}_2\text{S}_6\text{K}_2$ -Gerüst (rechts).	121
Abbildung 98: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) in MeCN.	125
Abbildung 99: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (18) in THF.	125
Abbildung 100: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) im MeCN...	126
Abbildung 101: Die Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (13).....	127
Abbildung 102: Die Darstellung des Ni-Precursors $(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2$ (10).	128
Abbildung 103: Die Synthese der (12), (14) und (15).	128

Abbildung 104: Die Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (12) links und $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (13) rechts.	130
Abbildung 105: Die Strukturen von $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (14) links und $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (15) rechts.....	131
Abbildung 106: Die Struktur von $[(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2]$ (10).....	131
Abbildung 107: Die UV/Vis-Spektren von (A = 12), (B = 13), (C = 14) und (D = 15) in THF.	135
Abbildung 108: Die Cyclovoltammogramme von A) (12), B) (13), C) (14) und D) (15) im MeCN.	137
Abbildung 109: Die UV/Vis/NIR-Spektren von $\mathbf{15}^{\text{Start}}$ (Schwarz), $\mathbf{15}^{\text{Ox}}$ (Rot), $\mathbf{15}^{\text{Red}}$ (Blau) in Dichlormethan.	138
Abbildung 110: Die Synthese von $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (16)	139
Abbildung 111: Die Molekülstruktur von $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (16).....	140
Abbildung 112: Ansicht von (16).aus anderen Perspektive.	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Biologische Funktion von Übergangsmetallen ^[2]	2
Tabelle 2: Bindungslängen in (Å) von (7), (8), (9) und (10).	18
Tabelle 3: Mittlere Ni-S- und Ni-Ni-Abstände in einigen Komplexen. ^[69]	21
Tabelle 4: Ni- μ_5 -S-Abstände und Ni-Ni Abstände.....	61
Tabelle 5: Ni- μ_5 -S-Ni und (μ_2 -S) ₂ -Ni Bindungswinkel.....	62
Tabelle 6: Ni- μ_5 -S-Abstände und Ni-Ni Abstände.....	66
Tabelle 7: Ni- μ_5 -S-Ni und (μ_2 -S) ₂ -Ni Bindungswinkel.....	67
Tabelle 8: Übersicht der Ni-Ni-, Ni- μ_2 -S-, und Ni- μ_5 -S-Abstände in verschiedenen fünfkernigen Komplexen.....	68
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsabstände von Röntgen- und optimierte DFT-Strukturdaten des [Ni ₇ μ_7 -S(μ - <i>StBu</i>) ₉] ⁻ (26a) [Å].....	74
Tabelle 10: Vergleich der Redoxpotentiale.....	82
Tabelle 11: Lösungsmiteleinfluss auf das Redoxpotential von (18). ⁷³	83
Tabelle 12: Die UV/Vis-Spektrendaten der Komplexen (27), (18) und (19).....	84
Tabelle 13: Metall-Metall-Abstände des Ni ₁₄ -Polyeders und deren Mittelwert.	88
Tabelle 14: Ausgesuchte Bindungslängen des Ni ₁₄ S ₁₈ -Gerüsts und deren Mittelwerte.	89
Tabelle 15: Winkel der tetraedrische koordinierten Nickel-Atome.	89
Tabelle 16: Ausgewählte mittlere Bindungsabstände der Röntgenstrukturanalyse- und optimierte DFT-Strukturdaten des [Ni ₁₇ (μ_6 -S) ₅ (μ_3 - <i>StBu</i>) ₃ (μ - <i>StBu</i>) ₁₂] (29) [Å]... 93	93
Tabelle 17: Ausgewählte mittlere Bindungswinkel der unterschiedlichen Ni-Atomen der Röntgenstrukturanalyse - und optimierte DFT-Strukturdaten des [Ni ₁₇ (μ_6 -S) ₅ (μ_3 - <i>StBu</i>) ₃ (μ - <i>StBu</i>) ₁₂] (29) [°].	93
Tabelle 18: Ni-Ni-Abstände in (30a).	100
Tabelle 19: Ni-S-Bindungslänge in (30a).	102
Tabelle 20: Metall-Liganden-Bindungswinkel des Komplex (19).	107
Tabelle 21: Metall-Metall und Metall-Liganden-Bindungsabstände des Komplex (19).	108
Tabelle 22: Ausgewählte mittlere Bindungslänge von Röntgen- und optimierte DFT- Strukturdaten des (19).	109
Tabelle 23: Metall-Liganden-Bindungswinkel von Komplex (21).....	113
Tabelle 24: Metall-Metall und Metall-Liganden-Bindungsabstände von Komplex (21).	115

Tabelle 25: Ausgewählte mittlere Bindungslänge der Röntgenstrukturanalyse und optimierte DFT-Strukturdaten von (21)	116
Tabelle 26: Ausgewählte Winkel der tetraedrische koordinierten Nickel-Atome (17-18)	122
Tabelle 27: Ausgewählte Ni-Ni-, bzw. Nickel-Schwefel-Abstände. (17-18)	122
Tabelle 28: S-Ni-C _{Carben} -Bindungswinkel von (12-15) bzw. Cl-Ni-C _{Carben} -Bindungswinkel des (10)	132
Tabelle 29: Ni-S-, und Ni-C _{Carben} -Bindungsabstände von (12-15) bzw. Ni-Cl-, und Ni-C _{Carben} -Bindungswinkel des (10)	133
Tabelle 30: Die UV/Vis-Spektrendaten der Komplexen (12-15)	133
Tabelle 31: Übersicht der elektrochemischen Daten der Komplexen (12-15)	136
Tabelle 32: Übersicht der ausgewählten Bindungslänge des (16)	141

Abkürzungsverzeichnis

Bz	Benzyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitril
<i>S</i> tBu	tertiär Butanthiolat
NHC	N-Heterozykliches Carben

Farbcode der Atome



Nickel (Ni)



Silicium (Si)



Iod (I)



Stickstoff (N)



Sauerstoff (O)



Schwefel (S)



Phosphor (P)



Chlor (Cl)



Kohlenstoff (C)



Wasserstoff (H)

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Die bioanorganische Chemie ist ein interdisziplinäres Forschungsfeld und verbindet die anorganische Chemie mit der Biologie. Sie befasst sich mit der physiologischen Rolle von anorganischen Elementen, z. B. den Metall-Ionen und den molekularen Grundlagen ihrer Funktionen in der belebten Natur. Bioanorganische Chemie ist wichtig für die Aufklärung der Mechanismen und Funktionsweise der Elektronen-Transfer-Proteine, der Substratbindung und -aktivierung, der Atom- und Gruppen-Transfer-Chemie sowie der Metalleigenschaften in der Biologie. Bioanorganische Chemie beschreibt die Mineralisierung von anorganischen Materialien und die Verwendung von anorganischen Stoffen in der medizinischen Therapie und Diagnostik.^[1-4]

Seit Ende der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts hat sich die bioanorganische Chemie zu einem eigenständigen Gebiet der anorganischen Chemie entwickelt. Der enorme Aufschwung ist bedingt durch die neuen Erkenntnisse, dass viele enzymatische Prozesse von Metallen abhängig sind, wobei sich verschiedene Nachweis- und Charakterisierungsmethoden wie z.B. XAS einen wichtigen Beitrag bei der Entwicklung des Gebiets geleistet haben. Die anorganischen Elemente sind in physiologischen Systemen als Mobilien wie z.B. die Elektrolyten (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- und PO_4^{3-}) und als Immobilien wie in Enzymen verankert.^[2, 4]

Viele Prozesse in lebenden Organismen dienen zum Elektronentransfer (Redoxreaktionen), Katalyse, Strukturaufbau bzw. der Speicherung von Metallen. Einige dieser Prozesse sind sehr spezifisch in der Präferenz von bestimmten Metall-Ionen. Im Vergleich zu organischen Molekülen in biologischen Systemen weisen Metall-Ionen besondere chemische Eigenschaften auf. Die Folge ist, dass metallhaltige Proteine Funktionen erfüllen können, die Biomoleküle ohne Metall-Ionen nicht ausüben können. Beispielsweise können Metall-Ionen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , und Zn^{2+}) durch Komplexbildung von Proteinen, Tertiär- und Quartärstrukturen ohne großen Energieaufwand auf- und wieder abbauen. Zahlreiche Proteine können Metall-Ionen speichern und transportieren. Zum Beispiel ist Ferritin verantwortlich für die Speicherung von Eisen. Metallotheonine speichern wegen cystein reiche Anteil hingegen Cu- und Zn-Ionen.^[1, 2, 4]

1.2 Bioanorganische Chemie der Übergangsmetalle

Aufgrund der hohen Ladungsdichte der Übergangsmetalle im Vergleich zu Metallen der Hauptgruppen kann dies zur Polarisierung des Substrats sowie zu einer Stabilisierung des Übergangszustands der Zwischenprodukte führen. Die Übergangsmetalle sind dazu fähig, die Liganden besser als die Hauptgruppenmetalle zu binden und auszutauschen.^[1] Die am häufigsten auftretenden Liganden koordinieren über Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Atome der Seitenketten der Aminosäure innerhalb der Polypeptidketten.

Zudem sind die Redoxeigenschaften der Übergangsmetalle bemerkenswert, da diese in verschiedene Oxidationsstufen vorliegen können. Durch Wechseln der Oxidationsstufe und Änderung in der Koordinationssphären können Metalloenzyme am aktiven Zentrum kleine Moleküle, wie z.B. O₂, H₂ oder CO aktivieren. Die biologisch wichtigsten Metalle sind Vanadium, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer.^[1, 2]

Die Übergangsmetalle dienen als Cofaktoren und sind für die Aktivität von Enzymen wie zum Beispiel in Katalyse- und Sauerstoff-Träger-Proteinen verantwortlich. Metalloenzyme sind eine Untergruppe der Metalloproteine.^[2] Die Zahl der Metalloenzyme liegt bei mehreren Tausend, wobei etwa die Hälfte der strukturell aufgeklärten Enzyme Metalloenzyme sind.

Einige ausgewählte Übergangsmetalle und deren biologische Funktionen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Biologische Funktion von Übergangsmetallen^[2]

Metalle	Funktionen bzw. beteiligte Enzyme
Vanadium	Stickstoff-Fixierung, Oxydasen
Chrom	Unbekannt, mögliche Beteiligung in Glukosetoleranz
Molybdän	Stickstoff-Fixierung, Oxo-Transfer, Oxydasen
Wolfram	Kohlenstoffdioxid-Aktivierung, Dehydrogenasen
Mangan	Photosynthese, Oxydasen
Eisen	Sauerstofftransport und -speicherung, Elektronenübertragung, Stickstoff-Fixierung, Oxydasen
Kobalt	Methylgruppenübertragung, Oxydasen
Nickel	Wasserstoff-Aktivierung, Oxydasen
Kupfer	Sauerstofftransport, Elektronenübertragung, Oxydasen
Zink	Struktur, Hydrolasen

1.3 Bioanorganische Chemie des Nickels

Die Vermutung, dass Nickel ein essentielles Spurenelement für lebende Organismen ist, bestand seit langer Zeit. Die Identifizierung seiner Funktionen auf molekularer Ebene ist relativ neu.^[1, 5] Urease war das erste gefundene Nickel-Protein und wurde von *Sumner et al.* im Jahre 1926 aus *Schwertbohnen* isoliert.^[1, 6] Das Metallatom wurde erst 49 Jahre nach der ursprünglichen Isolierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Enzyms aus pflanzlicher Urease gefunden. Nickel ist aufgrund seiner besonderen chemischen Eigenschaften für viele Pflanzen und Mikroben von essentieller Bedeutung und daher sehr verbreitet. Bestimmte Bakterien wie z.B. H₂-produzierende Bakterien, acetogene- oder methanogene-Bakterien haben einen hohen Bedarf an Nickel als Spurenelement.

In den letzten Jahrzehnten wurde dem Nickel ein großes Interesse aufgrund der wichtigen Rolle in Enzymen von Pflanzen und Mikroorganismen zuteil. Fortschritte wurden vor allem in den Bereichen der Molekularbiologie, Spektroskopie und anorganischer Modellierung erzielt. Besonders die röntgenographischen Untersuchungen haben die Strukturen vieler nickelhaltiger Enzyme zugänglich gemacht. Es ist bemerkenswert, dass der chemische Zustand von Nickel in den aktiven Zentren dieser Enzyme unterschiedlich ist. In einigen aktiven Zentren von Enzymen befinden sich weitere Metallatome, zusätzlich zu den Nickel-Atomen.

Nickel kann eine Vielzahl von Oxidationsstufen Ni(0)-Ni(IV) einnehmen, wobei Ni(II) die stabilste Oxidationsstufe ist. Zudem kann Nickel in unterschiedlichen Koordinationszahlen auftreten. Nickel kann in Enzymen in unterschiedlicher Geometrie vorkommen, wobei die Koordinationsgeometrie von dem Donorsatz des Liganden abhängig ist. Zum Beispiel kann Ni(II) (d⁸-Elektronenkonfiguration, high spin $S = 1$) in oktaedrischer Koordination oder in (low spin $S = 0$) einer quadratisch-planaren Koordination auftreten. Das Metallatom koordiniert bevorzugt über Cystein-, Histidin-, und Methionin-Reste der Peptidketten.

Nickel ist für viele Reaktionen ein ausgezeichneter Katalysator. Es wird allein oder mit anderen Metallen in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen und Forschungsgebieten verwendet, wie z.B. Raney-Nickel. Einige Nickel-Enzyme wie z.B. Hydrogenasen, Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen und Methyl-Coenzym-M-Reduktasen katalysieren Reaktionen, die industriellen Prozessen, nämlich Hydrierungen, Entschwefelungen und Carbonylierungen entsprechen.

1.3.1 Nickelhaltige Metalloenzyme

Bartha und *Ordal* fanden 1965^[7] heraus, dass Nickel eine wichtige Voraussetzung für das Wachstum einiger lebender Bakterien ist. Die richtungsweisenden Arbeiten von *Thauer et al.*^[8] ergaben, dass Nickel ein notwendiger Bestandteil für das Wachstum methanogener Bakterien ist. Dadurch ist das Interesse an nickelhaltigen Metalloenzymen deutlich gestiegen. Diese Metalloenzyme wurden in vielen anaeroben Mikroorganismen, sowohl in Bakterien, Pflanzen und Archaeen gefunden, wohingegen sie aber in aeroben Mikroorganismen zu fehlen scheinen.^[9]

Diese Organismen nutzen die Reaktivität von Nickel in den aktiven Zentren verschiedener Enzyme.^[10] Folgende Nickel-Enzyme sind bis jetzt entdeckt und charakterisiert worden.

- Hydrogenasen
- Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen
- Ureasen
- Methyl-Coenzym-M-Reduktasen
- Ni-Superoxid-Dismutasen
- Glyoxalase I
- Peptidyl-Prolyl-cis-trans-Isomerasen.

Sieben von neun bekannten Nickel-Enzymen katalysieren die Reaktion und/oder Produktion von Gasen, die eine zentrale Rolle im globalen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Zyklus spielen.^[11] Die Nickel-Zentren in diesen Enzymen sind sehr flexibel und vielfältig bezüglich ihrer Koordination und Redoxchemie. Die Metall-Zentren variieren von mononuklearen bis hin zu komplexen Metall-Clustern und katalysieren einfache hydrolytische bis hin zu mehrstufigen Redox-Reaktionen.^[12] Nickel kann dabei in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten, wobei die Redoxzustände Ni(0) bis Ni(IV) in der Katalyse mechanistisch diskutiert werden.^[13] Einige dieser Enzyme werden nachfolgend detailliert beschrieben.

1.3.1.1 Hydrogenase

Die Hydrogenasen sind eine große Klasse redoxchemisch aktiver Metalloenzyme und notwendiger Bestandteil vieler Mikroorganismen. Sie sind wichtig für den Energiehaushalt in Lebewesen und haben eine bedeutende Rolle bei der Umsetzung von Wasserstoff. Die Hydrogenasen sind Enzyme, welche die reversible Oxidation des molekularen Wasserstoffs gemäß folgender Reaktionsgleichung katalysieren.^[14, 15]



Diese Reaktion hat besondere Bedeutung bei der Stickstoff-Fixierung und bei der Umsetzung von Biomasse.^[6] Sowohl anaerobe (Archaeen) als auch einige aerobe Mikroorganismen (Bakterien und Algen) enthalten Hydrogenase-Enzyme.^[16] Daher haben die Hydrogenasen beim gezielten mikrobiellen Abbau von organischem Material und bei der Gewinnung von Methan und Wasserstoff als Energieträger, eine wichtige Anwendung gefunden.^[16, 17, 18] Die Wirkungsweise dieses Enzyms ist daher im Fokus von Chemiker sowie Biochemikern und Mikrobiologen. Man unterscheidet je nach Vorzugsrichtung der Reaktion zwischen unidirektionalen z. B. Aufnahme- "uptake" (H₂-Oxidation) oder Produktions-Hydrogenasen (H₂-Entwicklung) und bi-direktionalen "reversiblen" Hydrogenasen. Sie sind in der Lage, die H₂-Konzentration in den Mikroorganismen zu steuern, indem sie Wasserstoff zu Protonen unter Freisetzung von Elektronen oxidieren oder deren Rückreaktion katalysieren. Wasserstoff-Aufnahme (H₂-Oxidation) wird zur Reduktion der Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff, Nitrat, Sulfat, Kohlendioxid und Fumarat benötigt, während Protonen-Reduktion (H₂-Entwicklung) in der Pyruvat-Fermentation Anwendung findet.

Hydrogenasen lassen sich nach ihrem Metallgehalt sowie der Chalkogen-Einheit des aktiven Zentrums in folgende Gruppen einteilen.^[19]

- 1) a) [NiFe]-Hydrogenase
b) [NiFeSe]-Hydrogenase
- 2) [FeFe]-Hydrogenase
- 3) [Fe-only]-Hydrogenase (FeS-Cluster freie Hydrogenase)

Die Nickel enthaltenden Enzyme sind aufgrund ihrer geringeren Empfindlichkeit als eisenhaltige Hydrogenasen besser untersucht worden, obwohl letztere eine höhere Aktivität als die nickelhaltigen Enzyme haben.^[4]

1.3.1.2 NiFe-Hydrogenase

Die NiFe-Hydrogenasen sind Heterodimere Proteine, welche demzufolge aus zwei Untereinheiten bestehen. Eine große Untereinheit mit einem Molekulargewicht von ~60 kDa (Abb. 2a, grün) enthält das aktive Zentrum der NiFe-Hydrogenase. Die kleine Untereinheit mit einem

Molekulargewicht von ~ 30 kDa (Abb. 2a, blau) enthält die [Fe-S]-Cluster, welche den Elektronentransfer zum und vom aktiven Zentrum ermöglichen.^[20, 21]

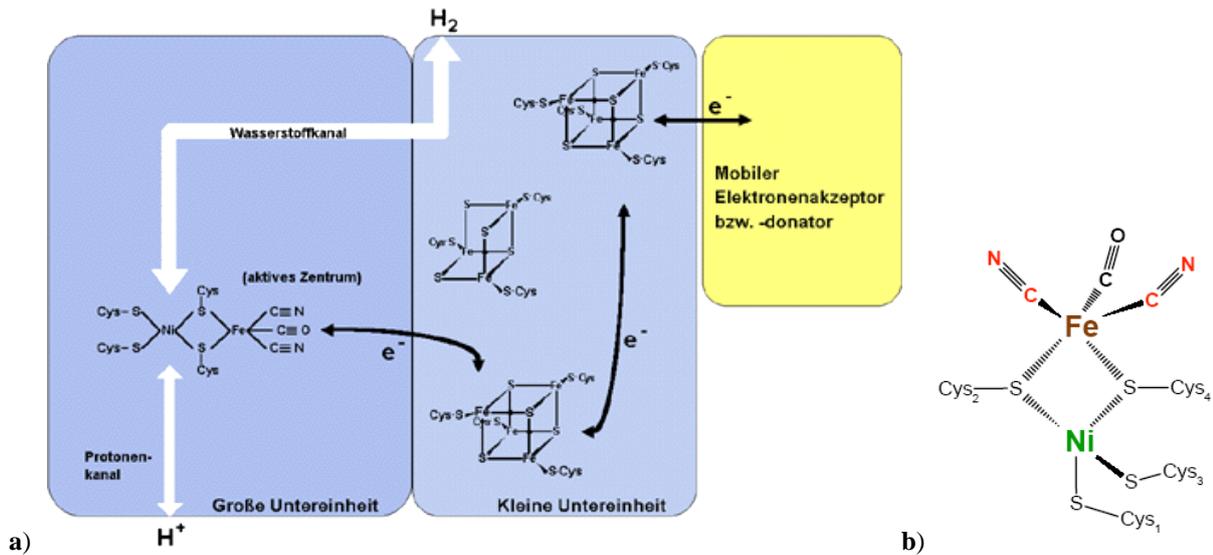


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase^[22] b) das aktive Zentrum aus *d. gigas*.^[23]

Ein gemeinsames Merkmal des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenasen sind die durch Cystein-Liganden verbrückten Nickel- und Eisen-Ionen (Abb. 1b). Das Nickelatom wird außerdem durch zwei terminale Cystein-Liganden koordiniert. Das Eisen-Ion ist von drei zusätzlichen anorganischen Liganden umgeben, die vermutlich das Eisen im niedervalenten Zustand stabilisieren. In einigen [NiFe]-Hydrogenasen ist einer der an Ni-gebundenen Cysteinreste durch Selenocystein ersetzt wird dann zur Untergruppe der [NiFeSe]-Hydrogenasen zugeordnet.^[24]

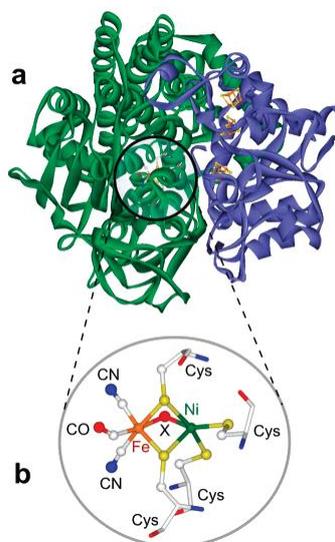


Abbildung 2: a) Faltblatt-Struktur der [NiFe]-Hydrogenase (Grün = große Untereinheit, blau = kleine Untereinheit) b) und aktives Zentrum (oxidierte Form).^[25] X = O oder S.

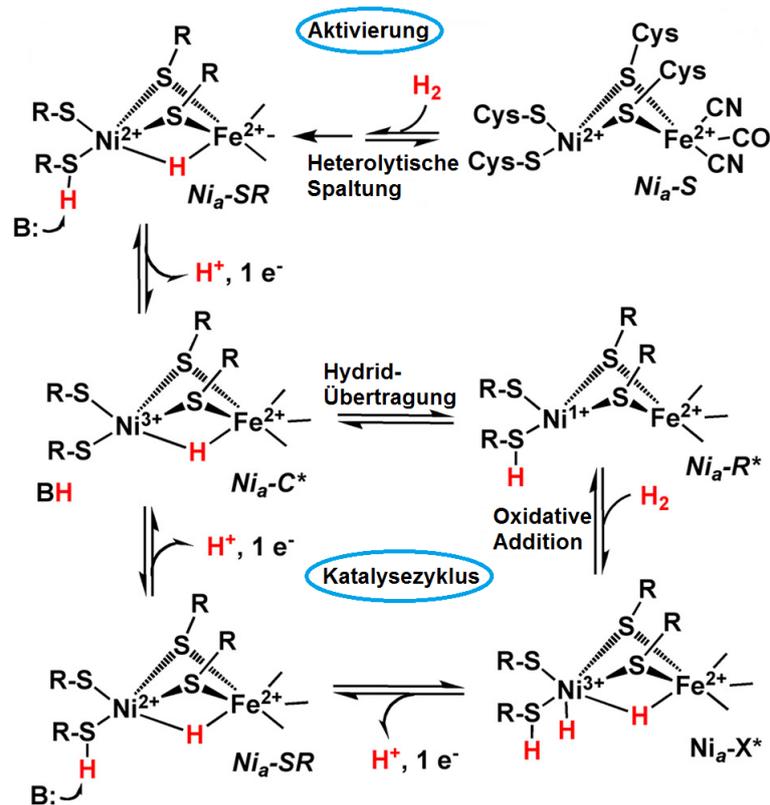


Abbildung 3: Mechanismus von Ni-Fe-Hydrogenase.^[20]

* EPR-Aktiv-Zustände

Um das Enzym zu aktivieren und den Ni_a-C^* -Zustand zu erzeugen, wird es längere Zeit mit H_2 behandelt, wobei möglicherweise eine Hydroxyl-Brücke durch Hydrid ersetzt wird, welches von beiden Metalzentren verbrückt wird. Die Aktivierung beruht auf einer heterolytischen H-H-Bindungsspaltung von Wasserstoff. Der Ni_a-C^* -Zustand wird durch eine Hydrid-Übertragung oder einen protonengekoppelten Elektronentransfer in Ni(I)-(Ni_a-R^{*}) überführt, was die anschließende Bindung von H_2 ermöglicht. Die H-H-Bindungsspaltung während des Katalysezyklus erfolgt vermutlich durch oxidative Addition, die ein Ni_a-X^{*}-Intermediat erzeugt, welche zwei aufeinander folgende protonengekoppelten Elektronentransfer-Reaktionen durchläuft, um den Ni_a-C^* -Zustand zu erreichen (Abb. 3).^[20]

1.3.1.3 Kohlenmonoxid-Dehydrogenase

Die Kohlenmonoxid-Dehydrogenase ist ein Metalloenzym, welches aus acetogenen-, methanogenen-, und sulfat-reduzierenden Bakterien isoliert wurde. Das Enzym katalysiert die Oxidation von CO zu CO_2 (Gl. 2). Die Reaktion ist enzymatisch reversibel und kann daher zur alternativen Fixierung von CO_2 dienen.^[4]

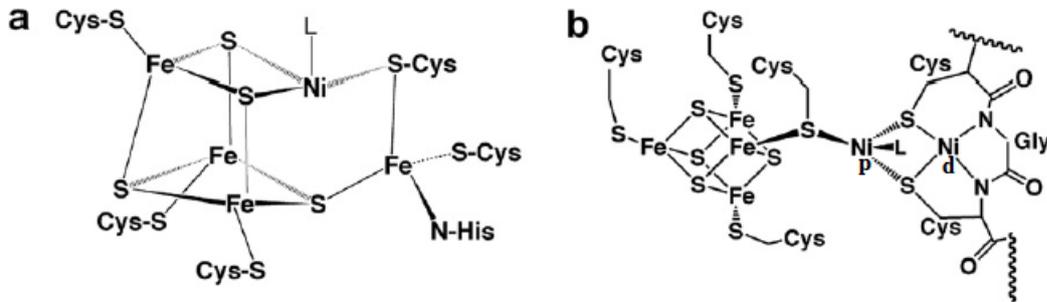
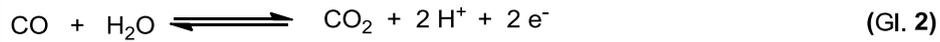


Abbildung 4: Metall-Cluster des aktiven Zentrums von a) C-Cluster der CODH, L = CO b) A-Cluster der ACS^[31], L = unbekannt.

Es gibt zwei Klassen von Kohlenmonoxid-Dehydrogenase. Nickelhaltige CO-Dehydrogenase werden in anaeroben Bakterien gefunden. Gegebenenfalls besitzen die aeroben Bakterien ein molybdänhaltiges Enzym. Das nickelhaltige Enzym besitzt zwei aktiven Zentren, nämlich der C-Cluster (CODH-Untereinheit), welche für die CO-Bildung verantwortlich ist, und der A-Cluster (ACS-Untereinheit). Im A-Cluster findet die reversible Bildung der Acetyl-CoA durch Aggregation von CO mit einer Methylgruppe sowie corrinoiden Proteinen mit Methylcobalt-Funktion und HS-CoA, statt (Gl. 3).^[27, 28]

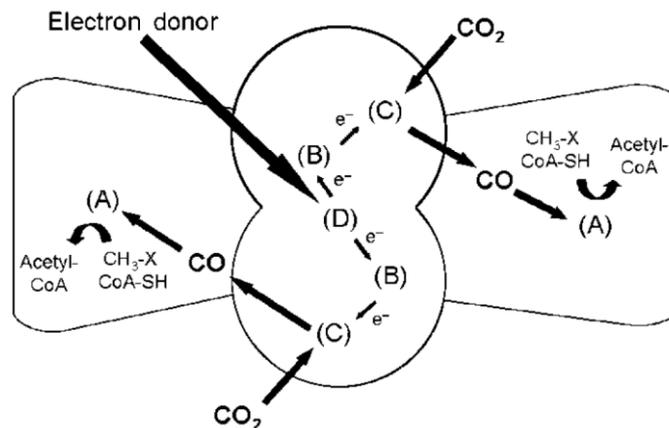
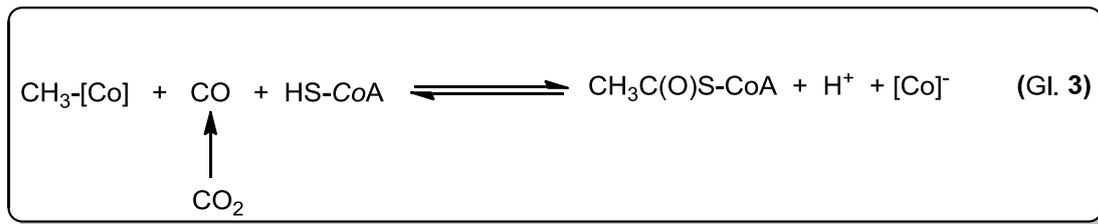


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Untereinheiten des Enzyms CO-Dehydrogenase nach R. P. Hausinger.^[29]



Die CO-Dehydrogenase ist ein heterotetrameres ($\alpha\beta$)₂ Enzym mit einer Molekularmasse von ca. 310 kDa (Abb. 6).^[4, 20] Die Funktion des Metallozentrums ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Die beiden β -Untereinheiten enthalten insgesamt fünf Cluster drei unterschiedlicher Arten (zwei vom Typ C, zwei vom Typ B und ein Typ D-Cluster). Der katalytisch aktive C-Cluster ist das zweikernige NiFe-Zentrum, der durch einen [3Fe-4S]-Cluster verbrückt ist (Abb. 4a), während der innere [4Fe-4S] B- und D-Cluster die Rolle der Elektronenübertragung übernehmen. Die ACS-Aktivität tritt beim A-Cluster auf, welcher sich in der jeweiligen α -Untereinheit befindet. Das aktive Zentrum des A-Clusters besteht aus einem [4Fe-4S]-Cluster, welcher sich über den Cysteinatschwefel mit dem proximalen Nickel (Ni_p) verbrückt, das wiederum mit dem distalen Nickel (Ni_d) über Thiolat verbrückt ist (Abb. 4b).^[11, 30, 31, 32]

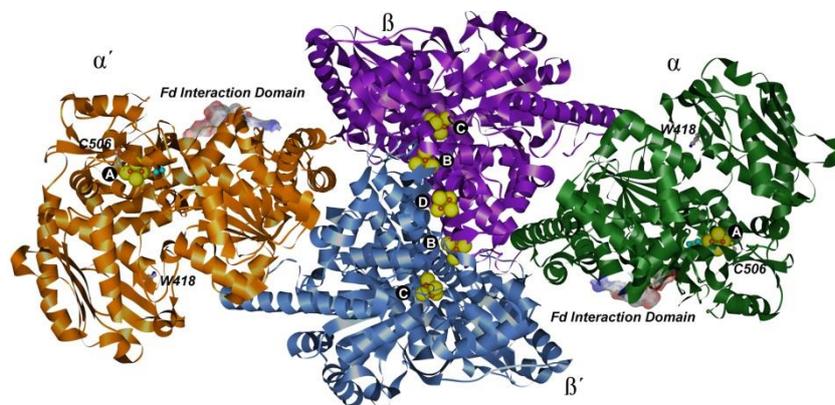


Abbildung 6: Proteinstruktur des Enzyms CO-Dehydrogenase.^[33]

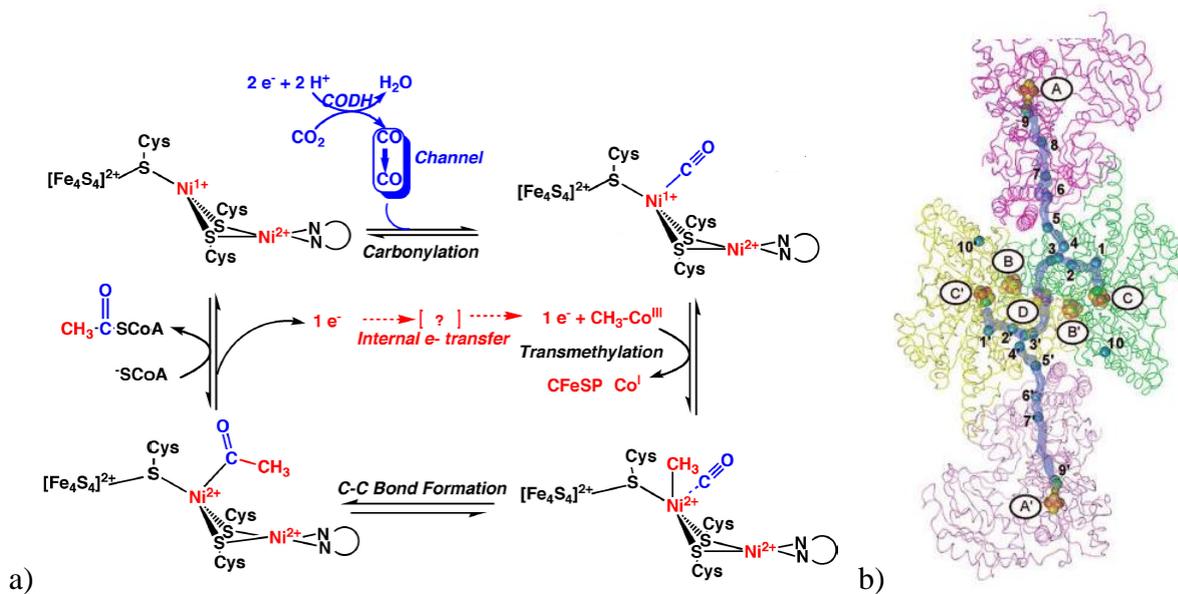


Abbildung 7: a) Vorgeschlagener Mechanismus der A-Cluster in ACS. b) Im Kanal sichtbare gebundene Stellen in der Proteinmatrix der CODH-, ACS-Untereinheiten.

Ein faszinierendes Merkmal des Enzyms ist die Anwesenheit eines internen Kanals oder Tunnels, um die zahlreichen aktiven Stellen verbinden zu können (Abb. 7b). Es ist vom mechanistischen Verlauf ersichtlich, dass das redoxaktive Nickelatom über eine niedervalente Oxidationsstufe verläuft und dabei eine ungewöhnliche trigonal-planare Koordination der Schwefelumgebung erreicht wird (Abb. 7a).^[20]

1.3.1.4. Urease

Urease (Harnstoff-Amidohydrolase) katalysiert den Abbau von Harnstoff zu Kohlendioxid und Ammoniak (Abb. 8). Harnstoff wird jedoch langsam zu Isocyansäure und Ammoniak hydrolysiert. Durch die Katalyseaktivität des Enzyms wird die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor 10^{14} erhöht.^[4] In vielen Mikroorganismen dient das freigesetzte Ammoniak als Stickstoffquelle, sodass das Wachstum auf Harnstoff-Vorstufen wie Arginin und Purin beruht.^[30]

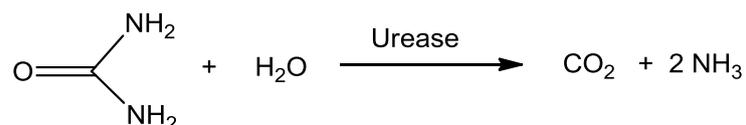


Abbildung 8: Urease katalysierte Umsetzung von Harnstoff.

Urease ist auch ein Virulenzfaktor und verursacht gastroduodenale Infektionen durch *H. Pylori*, Harnsteinbildung, Ammoniak-Enzephalopathie und andere menschliche und tierische

Krankheiten. Urease war das erste Enzym des Nickels, das in kristalliner Form isoliert und charakterisiert werden konnte.

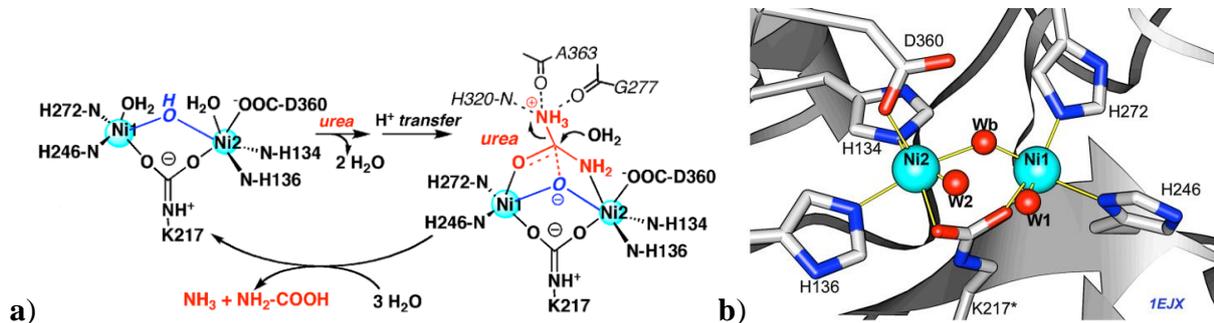


Abbildung 9: (a) Der schematische Ablauf der Reaktion und (b) das aktive Zentrum der Urease.^[31]

Das aktive Zentrum der Urease enthält ein dinukleares Nickel-Zentrum, mit einem Ni-Ni-Abstand von 3,5 Å. Nickel Ni(1) hat vorwiegend eine quadratisch-pyramidale N₂O₃- und Ni(2) eine pseudo-oktaedrische N₂O₄-Koordinationsgeometrie (Abb. 9a).^[31] Beim enzymatischen Mechanismus erfolgt zuerst ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffatoms an das Nickelatom. Die Folge ist, dass die Nukleophilie des Carbonylkohlenstoffatoms erhöht wird, welcher an das zweite Nickel(II)-Hydroxo-Zentrum bindet. Nach dem Protonentransfer wird aus der Zwischenstufe NH₃ abgespalten. Die Carbaminsäure wird daraufhin eliminiert, wodurch sich ein zweites Äquivalent Ammoniak bildet. Die Urease ist strukturchemisch relevant, obwohl hier die Nickel-Atome eine Stickstoff-/Sauerstoff-Koordinationsumgebung haben.

1.3.1.5 Methyl-Coenzym-M-Reduktase (MCR)

Methyl-Coenzym-M-Reduktase (MCR)^[34, 35] ist ein Enzym, das den letzten Schritt in der Methanogenese katalysiert und verantwortlich ist für die mikrobielle Bildung von Methan, indem es die Umsetzung der Substrate Methyl-Coenzym M (2-Methylthioethansulfonat, CH₃S-CoM) und Coenzym B (7-Mercaptoheptanoylthreonin Phosphat, HS-HTP) zu Heterodisulfid (CoBS-S-CoM) katalysiert^[36, 37] (Abb. 10). Dieser Schritt erfolgt unter streng anaeroben Bedingungen und die methanogenen Bakterien können dadurch Energie gewinnen. Die Katalyse erfolgt durch die prosthetische Gruppe^[38] (Der Faktor F430, Abb. 11a) der Methyl-Coenzym-M-Reduktase (MCR).

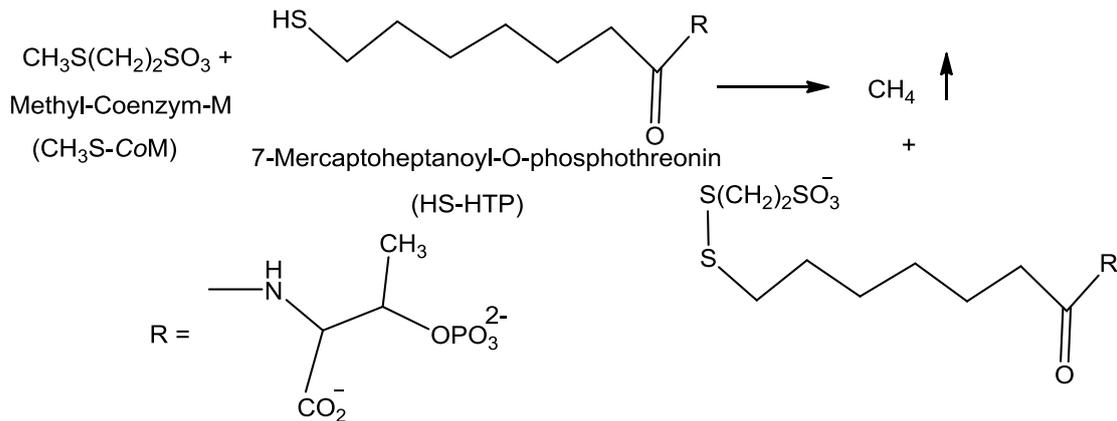


Abbildung 10: Die katalysierte Reaktion des MCR durch das Coenzym F430.^[4]

Die Methyl-Coenzym M-Reduktase ist ein komplexes dimeres Protein mit einer Molmasse von ca. 300 kDa. Das Protein besteht aus zweimal drei Untereinheiten, die in einem $\alpha_2\beta_2\gamma_2$ -Oligomer angeordnet sind^[19, 39] (Abb. 11b).

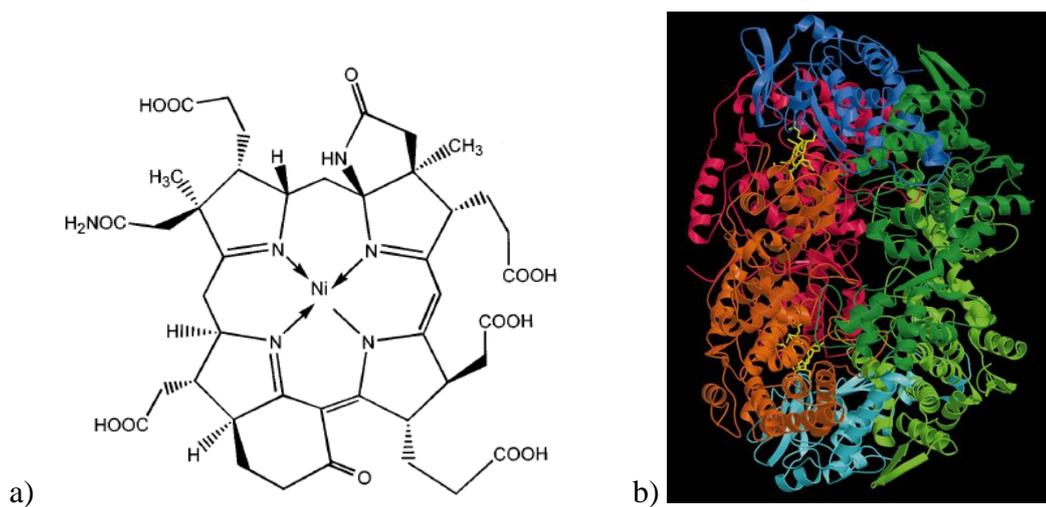


Abbildung 11: a) Struktur des Nickelkomplexes Coenzym F430.^[40] b) Peptid Falten der MCR. Untereinheiten α , α' sind in rot und orange, Untereinheiten β , β' in dunkelgrün und hellgrün und Untereinheiten γ , γ' in dunkelblau und hellblau dargestellt.^[19]

Im Allgemeinen werden zwei katalytische Mechanismen^[19, 31] diskutiert (Abb. 12). Mechanismus I läuft über eine metallorganische Methyl-Nickel-Zwischenstufe, basierend auf experimentellen Hinweisen. Im Gegensatz dazu beruht Mechanismus II auf einem radikalischen Mechanismus basierend auf Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie.

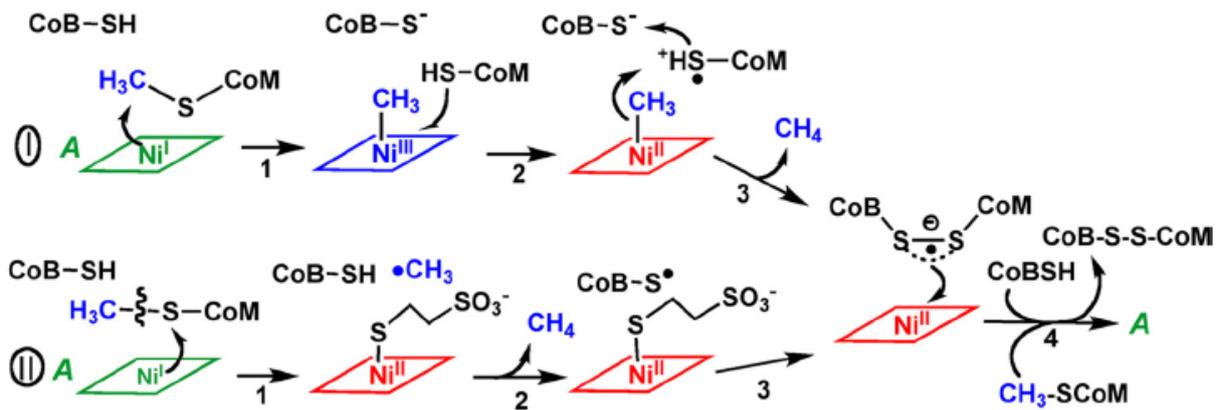


Abbildung 12: Zwei Arten des Mechanismus der Bildung von Methan durch F430.

1.4 Schwefel als biologische Ligand-Donorfunktion

Da Schwefel bei den Metallkoordinationszentren in Proteinen und Enzymen eine wichtige Rolle spielt, gehört der Cystein-Rest der Polypeptidkette zu den biologisch relevanten Donorgruppen. Thiolate sind außerordentlich gut als Modell-Liganden geeignet, um die Bindungsverhältnisse der Schwefelliganden (meist Thiolat-Funktion von Cystein) in den biologischen Systemen an den aktiven Metallzentren zu simulieren.

Das Interesse an Nickelkomplexen mit Thiolatliganden ist seit der Entdeckung von Nickel-Schwefel-Wechselwirkungen in Hydrogenasen aus *Methanobacterium Thermoautotrophicum* und aus *Desulfovibrio gigas* sowie in der CO-Dehydrogenase aus *Clostridium thermoaceticum* außerordentlich groß. Die Schwefelkomplexe des Nickels haben daher als Modellkomplexe für biologisch wichtige Systeme große Bedeutung. Sie haben wesentlich zum Verständnis von Struktur, Bindung und Funktion der Reaktionszentren in Biomolekülen beigetragen.

1.5 Nickel(II)-komplexe mit reiner Schwefel-Ligandensphäre

Die Koordinationsmöglichkeiten der Thiolat-Liganden an Nickel sind sehr unterschiedlich oder variabel, da sie aufgrund ihrer vielfältigen elektronischen und sterischen Eigenschaften ein weites Spektrum einkerniger bis mehrkerniger Nickel(II)-Komplexe stabilisieren können. Schon die monofunktionellen Thiolate können terminal einzähnig, μ_2 - oder μ_3 -verbrückend auftreten.^[61]

Die bekannten homoleptischen Alkanthiolatkomplexe des zweiwertigen Nickels bestehen aus quadratisch-planaren NiS_4 -Einheiten. Diese Einheiten neigen dazu, unter Ausbildung gemeinsamer Kanten zu kondensieren und lassen sich in drei Kondensationstypen einteilen.^[59, 60]

- Cis-Kondensation
- Trans-Kondensation
- Mischformen beider Arten

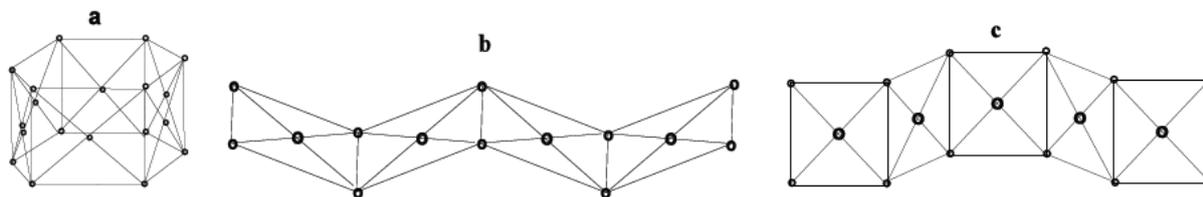


Abbildung 13: Drei stereochemische Anordnungsmöglichkeiten der quadratisch-planaren NiS₄-Einheiten **a)** cis-Kondensation, **b)** trans-Kondensation **c)** Mischform von cis- und trans-Kondensation.^[60]

Dabei entstehen entweder die cyclischen neutralen Moleküle der allgemeinen Formel [Ni_n(SR)_{2n}] (n = 4, 5, 6, 8) oder die offenkettigen Komplexionen der Zusammensetzung [Ni_n(SR)_{2n+2}]²⁻ (n = 2, 3, 5),^[42, 43] wobei mono- und difunktionelle Thiolatliganden in Frage kommen. Zum Beispiel ordnen sich [Ni₃(SCH₂CH₂S)₄][Ph₄P]₂, [Ni₃(SCH₂C₆H₄CH₂S)₄][Et₄N]₂, und das hexakernige Anion [Ni₆(SCH₂CH₂CH₂S)₇]²⁻ entsprechend nach cis-, trans-, oder gemischter cis/trans-Konformation an.^[60]

1.5.1 Einkernige Nickel-Thiolat-Komplexe

Da die tetraedrischen Ni-S-Cys-Zentren wichtige Grundgerüste in vielen Metalloenzymen sind, erfahren die Struktur und die Eigenschaften der monomeren Nickel-Thiolate besondere Aufmerksamkeit. Die Darstellung der Kategorie [Ni(SR)₄]²⁻ ist mit monofunktionalisierten Aryl und derivatisierte Aryl-Thiolat-Liganden möglich (Abb. 14), wobei R = C₆H₅, *o*-C₆H₄Cl, *o*-C₆H₄Si(CH₃)₃, *p*-C₆H₄Cl, *p*-C₆H₄CH₃, *m*-C₆H₄Cl und *o*-C₆H₄Ph sein kann. Hier spielt der sterische Faktor des Aryls eine wichtige Rolle.^[44-48]

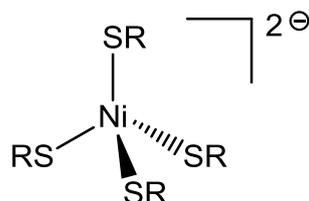


Abbildung 14: Koordinationsgeometrie eines einkernigen Ni-Arylthiolats.

Dieser Strukturtyp kann durch die Umsetzung von Tetrachlor-Ni(II)-Salzen mit dem entsprechenden Thiolat im Überschuss in Acetonitril synthetisiert werden. Im Allgemeinen

sind die Ni(II)-Komplexe mit Koordinationszahl vier quadratisch-planar aufgebaut.^[43] Die Komplexanionen $\text{Ni}(\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ (**2**) und $\text{Ni}(\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ph})_4$ (**1**) sind in (Abb. 15) dargestellt.^[43, 49]

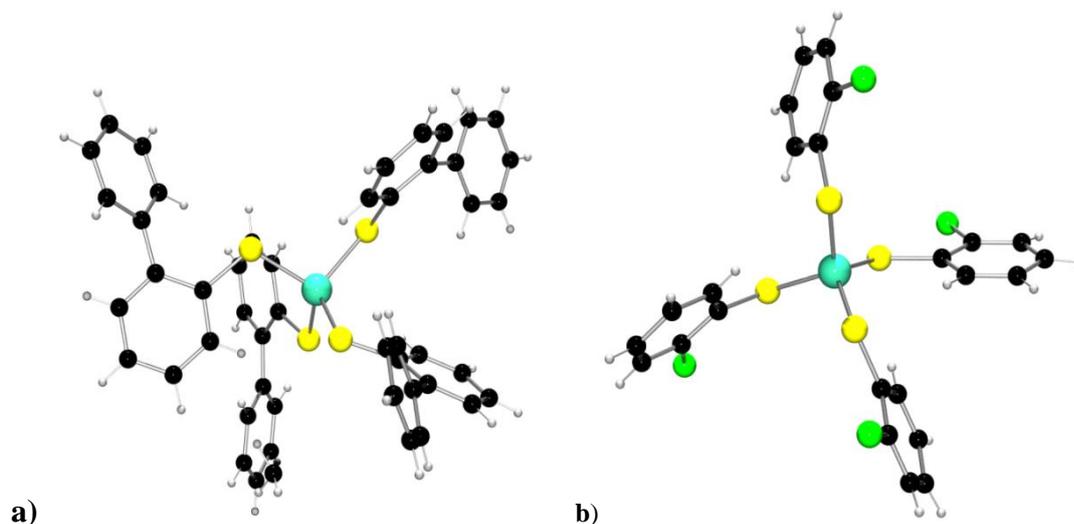


Abbildung 15: Struktur von a) $[\text{Ni}(\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ph})_4]^{2-}$ (**1**) und b) $[\text{Ni}(\text{S-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]^{2-}$ (**2**)

Die Nickel-Atome sind in diesen Komplexen verzerrt tetraedrisch von vier Schwefel-Liganden koordiniert. Die Verzerrung des NiS_4 -Gerüsts wird durch die Ni-S-Bindung verursacht, welche in der Ebene des Phenylringes liegt.^[43] Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{SAr})_4]^{2-}$ konnten auch mit anderen Übergangsmetallen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$) synthetisiert werden.^[43, 50-51]

1.5.2 Zweikernige Nickel-Thiolat-Komplexe

Zweikernige Nickel-Thiolat-Komplexe mit monofunktionellen Thiolatliganden enthalten $[\text{Ni}_2(\text{SR})_6]^{2-}$ - und $[\text{Ni}_2(\text{SR})_5]^-$ -Gerüste, wo wie im ersten Fall der organische Rest ${}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ und C_2H_5 und wie im zweiten Fall der Rest 2,4,5- $i\text{Pr}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ sein kann.

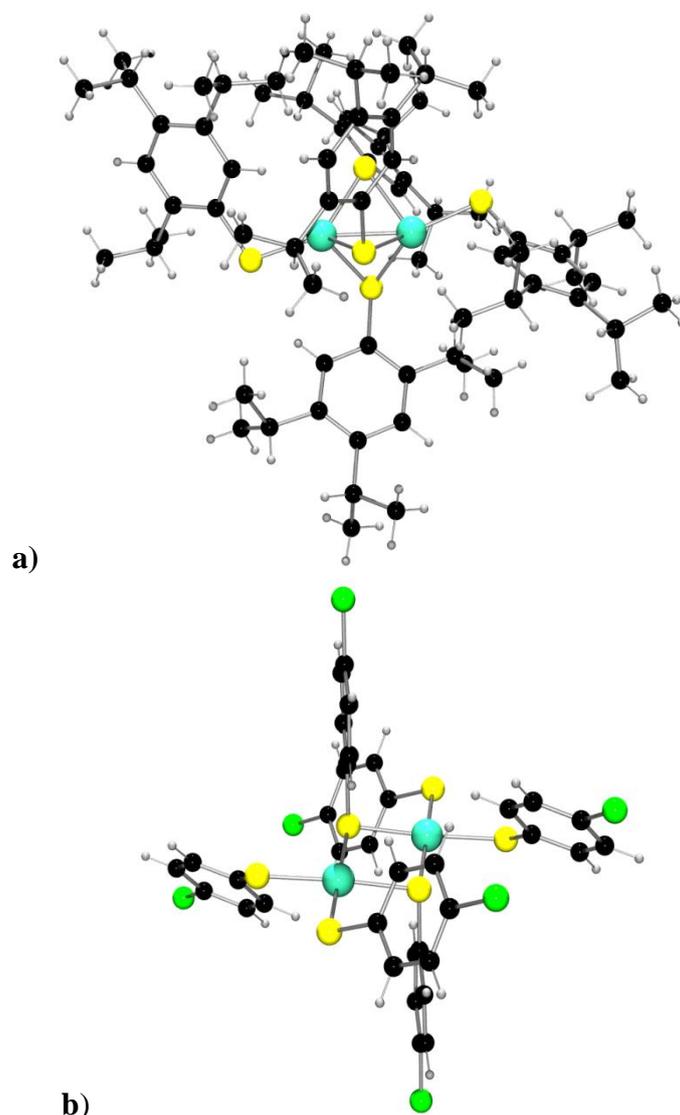


Abbildung 16: Struktur von a) $[\text{Ni}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\{\text{iC}_3\text{H}_7\}_3)_5]^-$ (**3**)^[52] und b) $[\text{Ni}_2(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_6]^{2-}$ (**4**).^[53]

Silver und *Millar* haben über die ungewöhnliche Nickel-Thiolat-Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\{\text{iC}_3\text{H}_7\}_3)_5]^-$ (**3**) berichtet, die aus den seltenen flächenverknüpften MS_4 -Tetraedern besteht (Abb. 16a). Die Struktur besteht aus einem Dimer mit zwei annähernd tetraedrischen $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\{\text{iC}_3\text{H}_7\}_3)_4]$ -Einheiten. Die NiS_4 -Tetraeder sind zusammen so verbunden, dass sie eine gemeinsame Fläche bilden können. Der mittlere Ni-S Abstand von 2.275 Å in dieser Verbindung ist vergleichbar mit mehreren $[\text{Ni}(\text{SPh})_4]$ -Strukturen mit durchschnittlich 2.280 Å. Im Gegensatz dazu ist die Ni-S_v-Bindung mit 2.300 Å größer als die durchschnittliche Ni-S_t-Bindung mit 2.190 Å. Andererseits haben die Komplexionen $[\text{Ni}_2(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_6]^{2-}$ (**4**) und $[\text{Ni}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ (**5**) gewöhnliche quadratisch-planare NiS_4 -Einheiten.^[52-54]

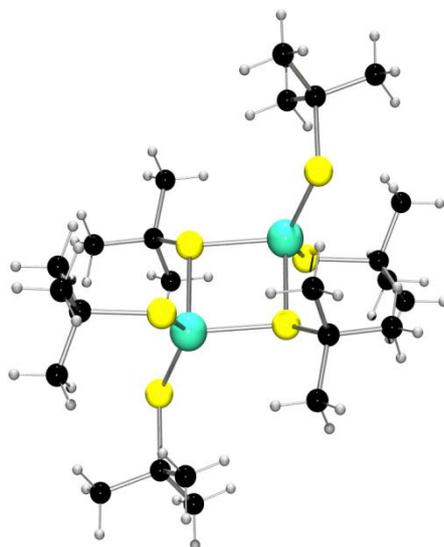


Abbildung 17: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_6]^{2-}$ (**6**).^[47]

Im Jahr 1995 berichteten *Henkel et al.* über die Synthese der isotypen zweikernigen Nickel-Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6\text{Na}_2(\text{MeCN})_4]$ und $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6\text{K}_2(\text{MeCN})_4]$, die sich durch zwei außergewöhnliche Merkmale auszeichnen. Das Komplexion $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$ (**6**) ist einerseits der erste tetraedrische Komplex des Nickels mit Alkanthiolatliganden. Andererseits ist die Verbindung der erste mehrkernige Nickelthiolatkomplex, in dem die NiS_4 -Tetraeder nicht über eine gemeinsame Fläche, sondern über eine gemeinsame Kante verknüpft sind (Abb. 17). Die Verbindung ist koordinationschemisch interessant, da es sich um eine Verbindung handelt, die in Bezug auf Nickel ganz eng mit dem aktiven Zentrum der Ni-Fe-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas* verwandt ist.^[39, 55]

1.5.3 Dreikernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

Die dreikernigen Clusteranionen des Typs $[\text{Ni}_3\text{S}(\text{SR})_6]^{2-}$ (Abb. 18) umfassen $[\text{Ni}_3\mu_3\text{-S}(\mu\text{-SMe})_3(\text{SMe})_3]^{2-}$ (**7**),^[41] $[\text{Ni}_3\mu_3\text{-S}(\mu\text{-SPh})_3(\text{SPh})_3]^{2-}$ (**8**)^[42] den Chelatliganden $[\text{Ni}_3\mu_3\text{-S}(\text{S}_2\text{-o-oxyl})_6]^{2-}$ (**9**)^[56] und gemischte Thiolat-, Cyanidliganden $[\text{Ni}_3\mu_3\text{-S}(\mu\text{-StBu})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ (**10**).^[57]

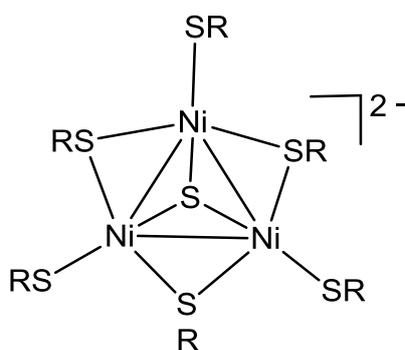


Abbildung 18: Koordinationsgeometrie eines dreikernigen Ni-Sulfid-Thiolats.

Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des dreikernigen Komplexanions folgt, dass das Nickel-Dreieck, mit einem apikalen Sulfid-Ion eine trigonal pyramidale Struktureinheit bildet. Darüber hinaus ist jedes Paar der Dreieck-Nickelatome von Thiolatliganden verbrückt und jedes Nickel-Atom des Dreiecks ist durch ein Thiolatrest terminal koordiniert. Das zweiwertige Nickelatom des Clusters bildet eine quadratisch-planare Geometrie (Abb. 19).

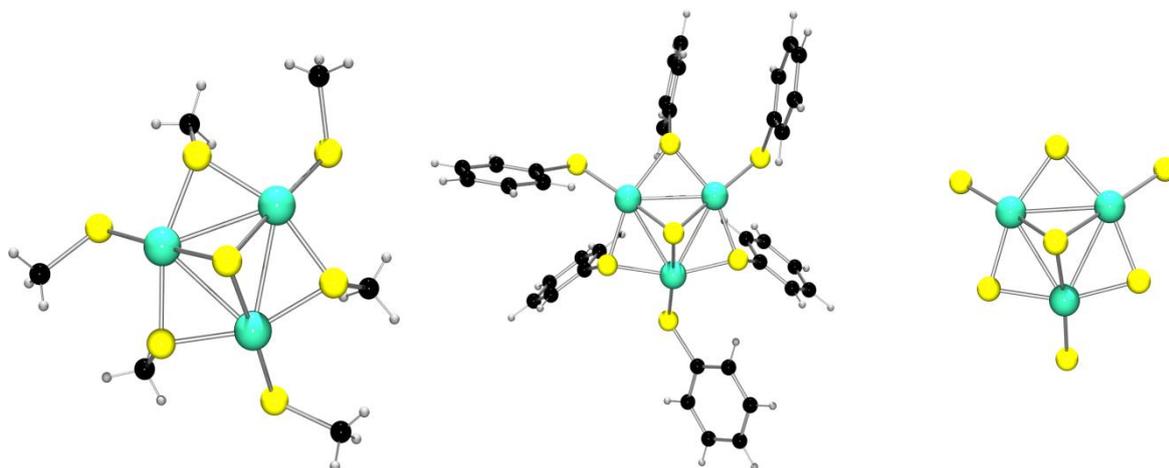


Abbildung 19: Die Struktur von **(7)** (links)^[51], **(8)** (Mitte)^[52, 55] und dessen Ni₃S₇-Gerüst (rechts).

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind die Ni-S_t-Bindungsabstände von **(7)** und **(8)** größer als die Ni-μ-S_v-, Ni-μ₃-S_{Sulfid}-Abstände. Darüber hinaus sind die Ni-S-Bindungsabstände (Im Mittel) in **(7)** kleiner im Vergleich zu **(8)**, wodurch der Einfluss des Alkyls bzw. Aryls der Thiolatliganden unterschiedlich ist. Ferner sind deren Ni-Ni-Abstände vergleichbar geblieben.^[58]

Tabelle 2: Bindungslängen in (Å) von **(7)**, **(8)**, **(9)** und **(10)**.

Bindung	(7)	(8)	(9)	(10)
Ni-μ ₃ -S _{Sulfid}	2.186	2.202	2.215	2.204
Ni-μ-S _v	2.185	2.204	2.202	2.206
Ni-S _t	2.194	2.212	2.189	-
Ni-Ni	2.855	2.863	2.818	2.825

1.5.4 Vier- und höherkernige Nickel-Thiolat-Komplexe

Die höherkernigen Thiolat-Komplexe des zweiwertigen Nickels bestehen entweder aus cyclischen neutralen NiS_4 -Einheiten mit der allgemeinen Formel $[(\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n})]$ ($n = 4, 5, 6, 8, 9, 11$) oder den offenkettigen Komplex-Ionen mit der Zusammensetzung $[(\text{Ni}_n(\text{SR})_{2n+2})]^{2-}$ ($n = 4, 5, 6, 8, 9, 11$).^[59, 60, 47] Beispiele für vierkernige Nickel-Thiolat-Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{Ni}_4(\text{SR})_8]$ mit $\text{R}=\text{Isopropyl}$,^[61] Cyclohexyl,^[62] 4-(*N*-Methylpiperidyl)^[63] (Abb. 20) sind literaturbekannt. Interessant ist, dass cyclische neutrale Komplexe hauptsächlich mit einer geraden Anzahl an Nickel-Atomen beobachtet wurden. Ausnahmen sind die fünfkernigen Komplexe $[\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}]$,^[62] $[\text{Ni}_5(\text{SCH}_2\text{SiMe}_3)_{10}]$,^[64] $[\text{Ni}(\mu\text{-SPh})_2]_9$ und $[\text{Ni}(\mu\text{-SPh})_2]_{11}$.^[65]

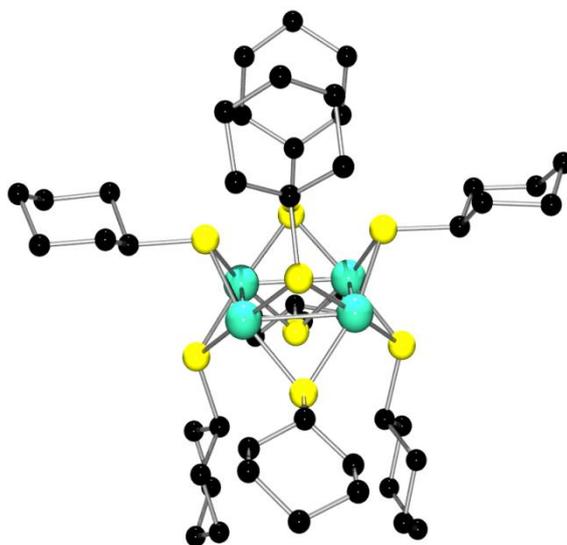


Abbildung 20: Die Struktur von $\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8$ (**11**) (ohne H-Atome).^[62]

Die Kristallstruktur von $\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8$ (**11**) besteht aus einem vierkernigen Metallgerüst, das von den Schwefelatomen der acht cyclohexylthiolatliganden verbrückt werden, von denen jeweils vier unterhalb und vier oberhalb des Ni-Vierecks liegen. Die acht verbrückenden Thiolatliganden sind so angeordnet, dass jedes Metall-Atom eine verzerrt quadratisch-planare NiS_4 -Einheit bildet, welche sich über gegenüberliegenden Kanten miteinander verknüpfen. Der durchschnittliche Ni-Ni-Abstand beträgt 2.685 \AA und der Ni-S-Ni-Winkel $74.70(2)^\circ$, wobei diese Ni-Ni-Abstände und Ni-S-Ni-Winkel in $\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}$ (**12**) (Abb. 21) bei 2.816 \AA bzw. $79.0(2)^\circ$ liegen.^[62]

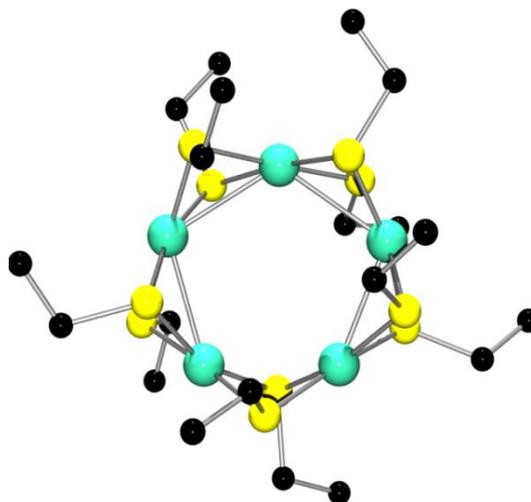


Abbildung 21: Die Struktur von $\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}$ (**12**) (ohne H-Atome).^[62]

Das Gerüst des Komplexes $\text{Ni}_5(\text{SEt})_{10}$ (**12**) besteht aus fünf Nickel-Atomen und zehn verbrückenden Ethanthiolatliganden, die eine pentagonale prismatische Struktur mit den Schwefel-Atomen bilden. Dabei sind die Zentren der rechteckigen prismenflächen mit Ni-Atomen besetzt. Mit bezug auf das zentrale Ni_5 -Gerüst sind die Ethylgruppen der Thiolatliganden alternierend axial oder equatorial angeordnet. Dabei kommt es oberhalb und unterhalb der Ni-Ebene wegen der ungeraden Gliederzahl der S_5 -Fünfringe zu je einem Knoten.^[62]

Die wichtigsten mittleren Abstände einiger literaturbekannter Nickel-Thiolat-Komplexe sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Mittlere Ni-S- und Ni-Ni-Abstände in einigen Komplexen.^[66, 67]

Komplex	Mittlere Ni-S- Abstände [Å]	Mittlere Ni-Ni- Abstände [Å]	Ref.
[Ni(SPh) ₄] ²⁻	2.288	-	46
[Ni(<i>p</i> -SC ₆ H ₄ Cl) ₄] ²⁻	2.281	-	41
[Ni ₂ (SEt) ₆] ²⁻	Ni-S _v : 2.220 Ni-S _t : 2.208	3.356	54
[Ni ₂ (S <i>t</i> Bu) ₆] ²⁻	Ni-S _v : 2.344 Ni-S _t : 2.254		47
[Ni ₃ (SEt) ₈] ²⁻	2.19-2.23	3.04	54
[Ni ₃ S(SMe) ₆] ²⁻	Ni-S _v : 2.186 Ni-S _t : 2.194	2.855	41
[Ni ₃ S(SPh) ₆] ²⁻	Ni-S _v : 2.207 Ni-S _t : 2.213	2.861	46a
[Ni ₄ (S <i>i</i> Pr) ₈]	2.212	2.682	61
[Ni ₄ (SC ₅ H ₉ NMe) ₈]	2.208	2.666	63
[Ni ₅ (SEt) ₁₀]	2.200	2.816	62
[Ni ₅ (SCH ₂ Si(Me) ₃) ₁₀]	2.215	2.835	64
[Ni ₆ (SMe) ₁₂]	2.203	2.915	135
[Ni ₈ (SCH ₂ COOEt) ₁₆]	2.191	3.050	136

1.6 Niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

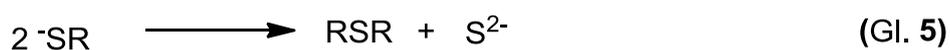
Es wurde beobachtet, dass die Modellierung der elektronischen und sterischen Effekte der Thiolatfunktion durch die Änderung der Anzahl der Alkylgruppen an dem α -Kohlenstoffatom des Thiolatliganden einen erheblichen Einfluss auf die Ni-S-Ni-Winkel und schließlich auf die Ni-Ni-Bindungslänge im Komplex haben kann.^[59, 67-70] Daraus resultierend ergeben sich ungewöhnliche Verknüpfungsmuster von mehrkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexen.

Daher galt ein besonderes Interesse an tertiären Thiolatliganden wie z. B. 2-Methyl-2-propanthiolat. Auf Grund der erhöhten Nukleophilie und den sterischen Effekte solcher Thiolat-Liganden reagieren sie mit einem Ni(II)-Precursor nicht nur zu zweiwertigen Nickel-Thiolat-Komplexen sondern sie können Nickel in niedrigen Oxidationsstufen in neuen bemerkenswerten reduzierten Clusterverbindungen mit käfigartigen Strukturen stabilisieren. Die Metall-Schwefel-Gerüste solcher Komplexe besitzen ungewöhnliche koordinative

Eigenschaften und können als molekulare Ausschnitte von Festkörperstrukturen betrachtet werden.^[59]



Solche Komplexverbindungen sind das Produkt einer Redox-Reaktion, die einerseits Nickel von der Oxidationsstufe +2 zu Ni(I) reduziert (Gl. 4). Andererseits können zur Komplexierung auch Sulfid-Ionen bereitgestellt werden (Gl. 5). Die generierten Thiolate können durch Kondensationsreaktion zum Disulfid-Liganden oder auch zu einem Thioetherliganden unter Freisetzung eines Sulfid-Ions umgesetzt werden. Derartige niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe sind nachfolgend detailliert beschrieben.



1.6.1 Fünfkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

Beispiele für fünfkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Verbindungen sind $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{MeCN}$ ^[68, 69] (**13**), $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SS}i\text{tBu}_3)_5]$ ^[71] (**14**), und $[\text{BzEt}_3\text{N}][\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5]$ ^[67] (**15**). Die Synthese solcher Komplexe (**13**) (**15**) mit entsprechenden Thiolatliganden können nicht nur unter Verwendung polarer protischer Lösungsmittel sondern auch mit Gemischen aus polaren aprotischen und polaren protischen Lösungsmittel-Gemischen realisiert werden.^[67b]

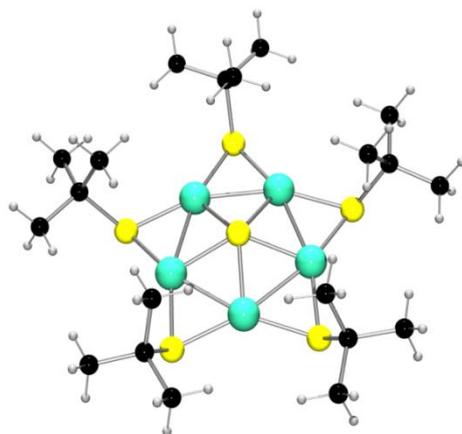


Abbildung 22: Struktur von Komplexen $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5]^{-}$ (**13**) (**15**).

Das Komplexanion $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5]^-$ besteht aus einer Ni_5S_6 -Einheit. Die Verbindung enthält eine fünzfählige Achse mit idealisierter C_{5v} -Symmetrie, dessen fünf Nickelatome die Ecken eines regelmäßigen Fünfecks belegen und welches durch den Einschluss eines μ_5 -Sulfid-Ions eine flache fünfseitige Pyramide bildet. Jede einzelne Kante ist jeweils durch Thiolatliganden so verbrückt, dass jedes Nickelatom von drei Schwefelliganden annähernd trigonal-planar umgeben ist. Der mittlere S-Ni- μ_5 -S-Winkel beträgt 119.94° . Die mittleren Nickel-Schwefel-Abstände sind unterschiedlich für den Sulfid und den Thiolat-Schwefel ($\text{Ni}-\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}} = 2.179 \text{ \AA}$ und $\mu\text{-S}_{\text{thiolat}} = 2.163 \text{ \AA}$).^[67-69]

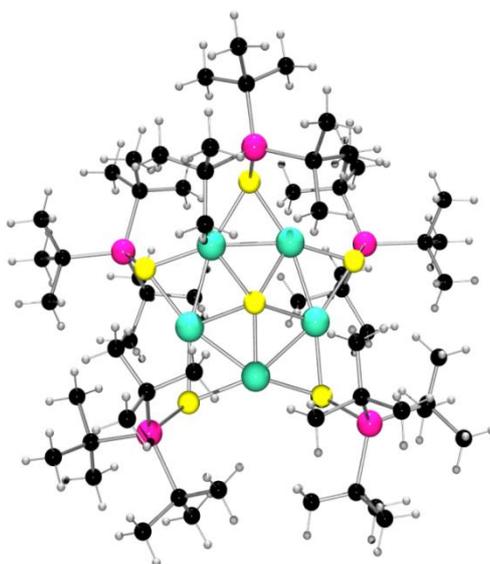


Abbildung 23: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}t\text{Bu}_3)_5]$ (**14**).^[71]

Neben dieser ungewöhnlichen Koordination des Nickels ergeben sich im Komplexanion Ni-Ni-Bindungen mit durchschnittlich 2.428 \AA , während im Komplex (**14**) dieser Metall-Metall-Abstand mit 2.475 \AA etwas länger ist. Im gemischtvalenten Komplex-Ion liegen die Nickelatome in der mittleren Oxidationsstufe von $+1.2$ vor, was formal auf ein Ni(II)- und vier Ni(I)-Atome zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu, besitzt im neutralen fünfkernigen Komplex $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}t\text{Bu}_3)_5]$ (**14**) das Metallzentrum die mittlere Oxidationsstufe $+1.4$ und formal entspricht das zwei Ni(II)- und drei Ni(I)-Atomen.^[67-69] Das UV/Vis-Spektrum von (**15**) aufgenommen in MeCN zeigt Banden bei 576 nm 209 nm sowie Schultern bei 313 nm und 363 nm . Das Cyclovoltammogramm von (**15**) zeigt zwei quasireversible Oxidationspeaks im Bereich von -1.7 bis -1.6 mV und -0.42 bis -0.33 mV gegen SCE ($[\text{NBu}_4][\text{PF}_6] = 0.2 \text{ mol/L}$ in MeCN).^[67b]

1.6.2 Siebenkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

Die Clusteranionen $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_8]^-$ (**25a**) und $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ (**26a**) sind zwei neue Mitglieder aus der Klasse der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe (Abb. 24). Das Clusteranion (**25a**) enthält ein Ni_7S_9 -Gerüst. Im Vergleich dazu hat das Clusteranion (**26a**) ein weiteres Thiolat und besitzt ein Ni_7S_{10} -Gerüst. Man beobachtet in den Clusteranionen drei chemisch unterschiedliche Nickelatome (Ni_{Sp} , Ni_{Bk} und Ni_{Ba})^[*] Beide Clusterkomplexe enthalten Nickelionen, die sich in tetraedrischen und trigonal-planaren Umgebungen der Schwefelatome befinden.

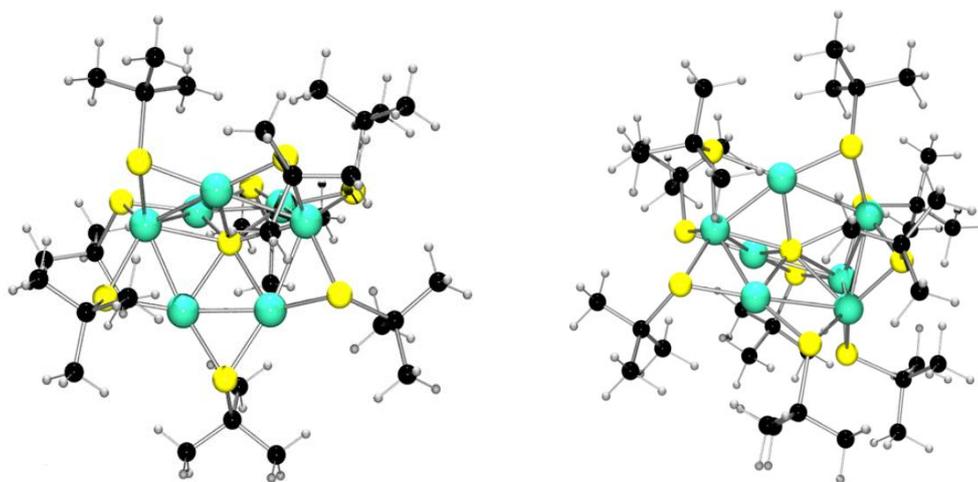


Abbildung 24: Struktur von Komplexen $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_8]^-$ (**25a**) (links) und $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ (**26a**) (rechts).⁶⁷

[*] = Ni_{Sp} (Spitzen Nickelatom), Ni_{Bk} (Brückenkopf Nickelatomen), und Ni_{Ba} (Basis Nickelatomen).

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in (**25a**) und (**26a**) beträgt entsprechend +1.28 [formal zwei Ni(II), fünf Ni(I)] und +1.42 [formal drei Ni(II), vier Ni(I)]. Neben dieser ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufe der Nickelatome verfügen beide Cluster jeweils außer dem zentralen siebenfach koordinierten Sulfid-Ion auch über ein weiteres außergewöhnliches Strukturmerkmal. Der mittlere Nickel-Sulfid-Schwefel-Abstand beträgt in (**25a**) 2.227 Å, während in (**26a**) der mittlere Nickel-Sulfid-Schwefel-Abstand mit 2.257 Å etwas länger ist. Die mittlere Nickel-Nickel-Bindungslänge beträgt im Clusteranion (**25a**) 2.473 Å, wohingegen dieser Abstand in (**26a**) mit im Mittel 2.595 Å etwas länger ist.^[67]

1.6.3 Achtkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

Die analogen Clusterkomplexe $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9][\text{PPh}_4]$ (**18**) und $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9][\text{PPh}_4]$ (**19**) sind zwei Beispiele der anionischen achtkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe. Die Isolierung von (**18**), einer neuartigen niedervalenten Nickel-Verbindung mit vollständiger Schwefel-

Ligandensphäre ist im Arbeitskreis von *G. Henkel* im Jahr 1989 erstmals gelungen. Das Komplexanion (**18a**) enthält ein Ni₈S₁₀-Gerüst, wobei sechs Nickelatome (Ni_{Pr})^[*] ein trigonales Ni₆-Prisma bilden, dessen Dreiecksflächen von zwei weiteren Ni-Atomen (Ni_K)^[**] überkappt sind. Alle Prismenkanten sind von Schwefelatomen der *tert*-Butanthiolat-Liganden koordiniert. Im Zentrum des trigonalen Ni₆-Prismas befindet sich ein μ₆-koordiniertes Sulfid-Ion. Die Nickelionen besitzen im Cluster eine ungewöhnliche trigonal-planare Schwefelkoordination. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels beträgt +1.25, was formal auf sechs Ni(I)- und zwei Ni(II)-Atome zurückzuführen ist.^[72, 66, 61, 67b]

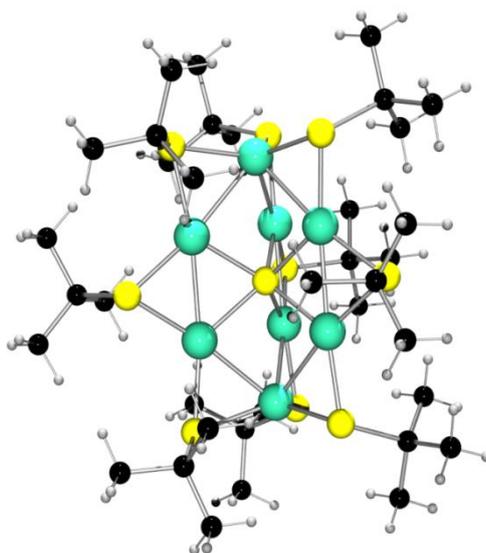


Abbildung 25: Struktur von Komplex [Ni₈S(SC₅H₁₁)₉]⁻ (**18a**)^[72, 67]

[*] = Prismen Nickelatomen, [**] = Kappen Nickelatomen

Der mittlere Ni_{Pr}-Ni_{Pr}-Abstand beträgt 2.448 Å und ist im Vergleich zu den Ni_K-Ni_{Pr}-Abständen etwas größer, da der mittlere Ni_K-Ni_{Pr}-Abstand bei 2.469 Å liegt. Diese Bindungsabstände sind in [Ni₈S(SC₅H₁₁)₉][PPh₄] (**19**) vergleichbar geblieben (Ni_K-Ni_{Pr} = 2.460 Å und Ni_{Pr}-Ni_{Pr} = 2.437 Å). Die sechs Nickelionen des Prismas (Ni_{Pr}) in (**18**) haben zu dem zentralen Sulfid-Schwefelatom einen gleichen Abstand von Ni_{Pr}-μ₆-S = 2.183 Å. Wobei die mittleren Abstände von Ni_K-μ-S und Ni_{Pr}-μ-S entsprechend bei 2.193 Å und 2.149 Å liegen.

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen (**18**) und (**19**) in Methylenchlorid zeigen Banden bei 275 nm (32000 M⁻¹ cm⁻¹) und 267 nm (32500 M⁻¹ cm⁻¹), bzw. bei 276 nm (28500 M⁻¹ cm⁻¹), 269 nm (30000 M⁻¹ cm⁻¹) und 264 nm (sh), welches auf eine ansteigende Grundlinie der Extinktion hindeutet. Die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der beiden Komplexe zeigt einen reversiblen Oxidationspeak bei -0.56 V (**18**) und -0.64 V vs. SCE (Dichlormethan als Lösungsmittel).^[61, 67b, 72]

1.7 Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre

Nachfolgend sollen die niedervalenten Nickel-Komplexe betrachtet werden, die zusätzlich zu Thiolat-Liganden entweder Phosphor selber als Chelat (PRS^-) oder als Coliganden koordiniert haben. Dabei wird neben der ungewöhnliche Koordination und Bindungsverhältnisse auch deren elektrochemisches Verhalten beschrieben. Diese Beschreibung beschränkt sich nur auf einkernige und zweikernige niedervalente Nickel-Komplexe mit gemischter Thiolat- und Phosphor-Ligandensphäre.

1.7.1 Einkernige Komplexe

Der einkernige Ni(I)-Thiolat-Phosphin-Komplex $[\text{Ni}(\text{SDmp})(\text{Ph}_3\text{P})]$ (**20**) (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) konnte durch eine Säure-Base-Reaktion vom Ni(I)-Amidsalz $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ mit entsprechendem Thiol synthetisiert werden. Das koordinativ ungesättigte Ni(I)-Zentrum, welches eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsumgebung hat, ist mit PPh_3 und mit SDmp durch dessen Schwefel und über eine $\mu\text{-}\eta_2$ -Mesitylwechselwirkung gebunden, da aufgrund der $\mu\text{-}\eta_2$ -Wechselwirkung die Ni-C(16)- und Ni-C(17)-Abstände entsprechend 2.129(3) Å und 2.147(2) Å liegen. Der Ni-S-Bindungsabstand beträgt 2.238 Å wobei der Ni-P-Abstand 2.203 Å lang ist. Das Cyclovoltammogramm von (**20**) weist zwei quasireversible Redoxpeaks auf. Einen reduktiven $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$ Peak bei -1.80 V und einen oxidativen $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ Peak bei -0.41 V (gegen Ag/Ag^+ -Elektrode).^[73]

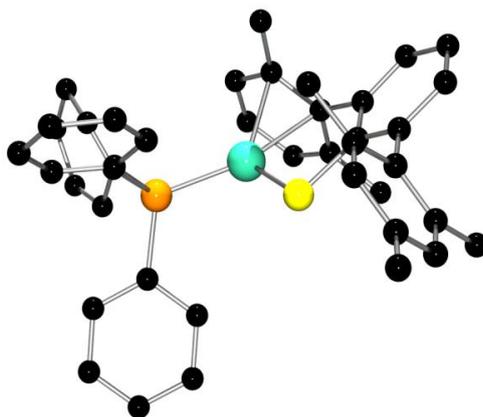


Abbildung 26: Die Struktur von $[\text{Ni}(\text{SDmp})(\text{Ph}_3\text{P})]$ (**20**).^[73]

In der Arbeitsgruppe von *Darensbourg* wurde der Ni(0)-Komplex (**21**) (Abb. 27) mit chelatisierenden zweizähligen Phosphor- und Schwefel-Donor-Liganden durch Na/Hg-Amalgam-Reduktion ausgehend von dem Ni(II)-Komplex $[(\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SCH}_3)_2\text{Ni}(\text{BF}_4)_2]$ hergestellt, welcher sich durch Demethylierung zum Ni(I)-Komplex umsetzen lässt. Die

molekulare Struktur des Ni(0)-Komplexes hat eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung von Schwefel- und Phosphor-Liganden mit einem P-Ni-P-Winkel von $126.90(1)^\circ$ und einem S-Ni-S-Winkel von $115.40(1)^\circ$. Der mittlere Ni-S-Abstand beträgt 2.205 \AA und die mittlere Ni-P-Bindungslänge liegt bei 2.143 \AA .^[74]

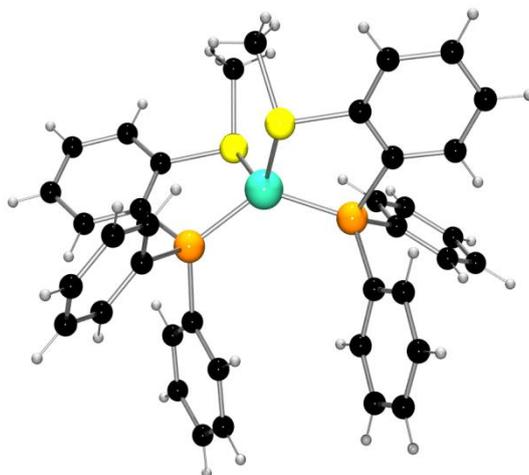


Abbildung 27: Die Struktur von **(21)**.^[74]

1.7.2 Zweikernige Komplexe

Die zweikernigen Nickel(I)-Komplexe des Typs $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**(22)**): R = 2,4,6-triisopropylphenyl (Tip), (**(23)**): R = 1-Adamantyl (Ad) sind sehr ähnlich aufgebaut. Die Molekülstruktur von (**22**) hat auf der Mitte des Ni_2S_2 -Rhombus ein Inversionszentrum (Abb. 28). Jedes Nickelatom hat eine ungewöhnliche trigonal-planare Koordinationsgeometrie mit zwei verbrückenden Thiolat- und einem terminalen Phosphor-Liganden. Die beiden μ -Thiolate der Tip-Gruppe ordnen sich so an, dass sie je oberhalb und unterhalb der Ni_2S_2 -Ebene liegen können. Der Ni-Ni-Abstand beträgt 2.335 \AA , wobei die Metall-Schwefel- und Metall-Phosphorabstände bei 2.179 \AA und 2.139 \AA liegen.^[73]

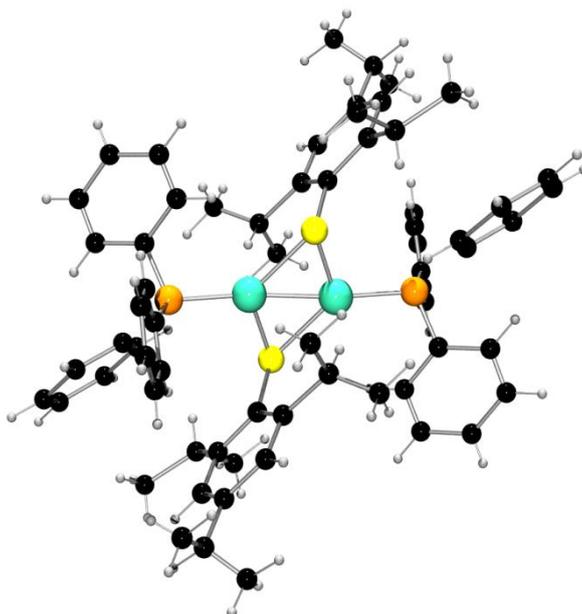


Abbildung 28: Die Struktur von **(22)**.^[73]

Der Arbeitsgruppe von *Tatsumi* gelang die Isolierung eines unsymmetrischen zweikernigen Komplexes mit der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{SDxp})(\mu\text{-SDxp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ (**24**) und wurde durch ähnliche Reaktionsbedingungen wie **(20)** synthetisiert, wobei hier auch 2,6-Dixylylbenzenethiol (HSDxp) als Ligand in Frage kommen kann. Die Einkristall-Röntgenstruktur von **(24)** ist in Abbildung 29 dargestellt.

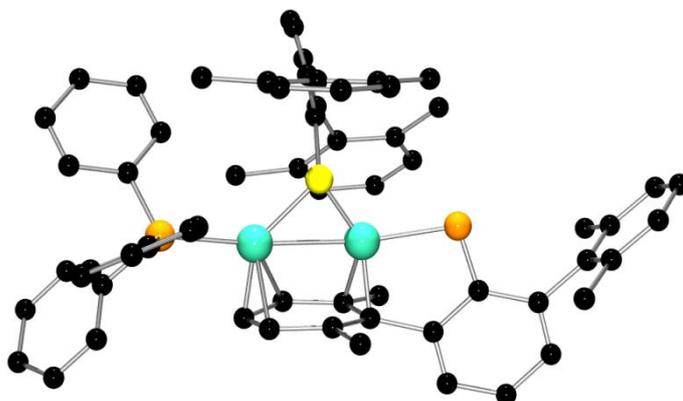


Abbildung 29: Die Struktur von $\text{Ni}(\text{SDxp})(\mu\text{-SDxp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ (**24**).^[73]

Es ist von der Struktur ersichtlich, dass der Komplex **(24)** interessanterweise aus zwei nicht äquivalenten Nickelzentren besteht, da ein Nickelzentrum terminal an ein SDxp-Schwefelatom und das andere Nickelatom an einen PPh_3 -Ligand endständig gebunden ist. Weitere Koordination der Liganden der beiden Nickelatomen kommen durch eine Überbrückung von $\mu\text{-SDxp}$ -Schwefelatomen und eine $\mu\text{-}\eta_2\text{:}\eta_3$ -Wechselwirkung des terminalen SDxp zustande.

Die $\mu\text{-}\eta_2\text{:}\eta_3\text{-Xylyl}$ Koordination konnte durch die Ni-C-($\eta\text{-Xylyl}$)-Bindungslängen und ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Der Ni-Ni-Abstand beträgt 2.424 Å, wobei der Ni-P-Abstand bei 2.204 Å liegt. Der $\text{Ni}_{\mu\text{-}\eta_2\text{-}\mu\text{-S}}$ -Abstand ist 2.167 Å lang und der $\text{Ni}_{\mu\text{-}\eta_3\text{-S}_{\text{terminal}}}$ -Abstand beträgt 2.172 Å und sind größer als der $\text{Ni}_{\mu\text{-}\eta_3\text{-}\mu\text{-S}}$ -Abstand mit 2.128 Å.^[73]

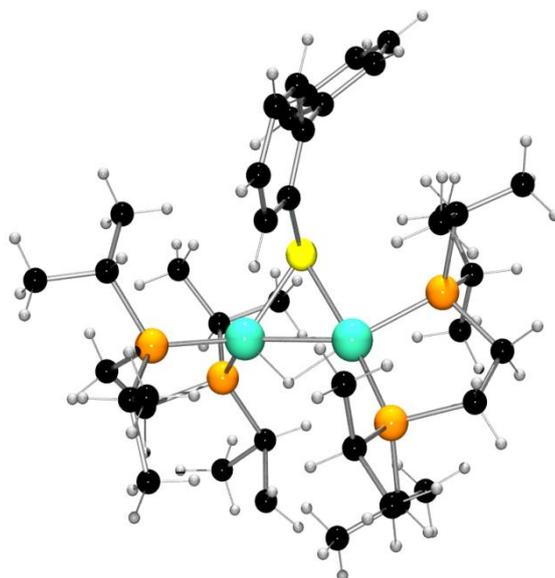


Abbildung 30: Die Struktur von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S-2-biphenylAr})(\mu\text{-H})(\text{dippe})_2]$ (**25**).^[75]
Dippe = Disopropylphosphinoethan

Die Verbindung $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S-2-biphenylAr})(\mu\text{-H})(\text{dippe})_2]$ (**25**) ist ein gemischtvalentes Dimer mit Ni(II)- und Ni(I)-Zentren. Das Ni(II)-Zentrum hat eine verzerrt-quadratisch-planare Ligandenumgebung und das Ni(I)-Zentrum eine verzerrt-tetraedrische Koordinationanordnung. Daher können die Phosphorliganden unterschiedliche Konformationen annehmen. Der Ni-Ni-Abstand des Komplexes beträgt 2.512(4) Å und die Ni-S-Bindungslänge liegt bei 2.207 Å.^[75]

2. Zielsetzung

Wie aus der einleitenden Literaturübersicht deutlich wird, können in niedervalenten Nickel-Schwefelverbindungen außergewöhnliche Bindungs- und Koordinationsverhältnisse vorliegen. Andererseits sind niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe sehr wenig untersucht. Außerdem sind niedervalente Komplexverbindungen, die gemischte Ligandensphäre von Schwefel und Phosphor enthalten, in der Literatur nur durch wenige Beispiele verankert.

Im Rahmen dieser Dissertation steht zunächst die Synthese und Charakterisierung von *tert*-Thiolatliganden im Vordergrund. Ferner wird deren Reaktivität gegenüber Ni(II)-Precursorsalzen untersucht. Davon ausgehend können nachfolgende Fragestellungen abgeleitet werden:

- Können aus dem untersuchten Reaktionssystem Ni(II)/*St*Bu noch weitere neuartige niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe sowohl mit ungewöhnlicher trigonal-planaren Koordination des Nickels als auch mit tetraedrischer sowie quadratischer-planar Koordination isoliert werden.
- Ist es möglich, dass die Synthese von bereits isolierten höherkernigen niedervalenten Nickel-Komplexen verbessert werden kann. Zudem sollen weitere spektroskopische Daten dieser Verbindungen ermittelt werden.
- Können niedervalente Nickel-Thiolat-Komplexe mit Phosphanen als Coliganden mit trigonal-planarer Koordination des Nickels hergestellt werden.
- Können Nickel-Phosphan-Thiolat-Komplexe als Edukte eingesetzt werden.
- Welche Aussagen lassen sich aus begleitenden DFT-Berechnungen sowie magnetischen Messungen über ausgewählte Komplexe machen.

Bei der Untersuchung der dargestellten Komplexe und der Bestimmung der Strukturen wird der methodische Schwerpunkt auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt. Daher ist es wichtig, dass die hergestellten Komplexe in Form von Einkristallen, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, isoliert werden. Das Redoxverhalten von Nickel-Komplexen wird durch elektrochemische Messungen untersucht. Die Nickel-Komplexe werden mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Von ausgewählten Komplexen wird eine DFT-Rechnung durchgeführt sowie das magnetische Verhalten mittels SQUID-Messung untersucht.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines zu den Arbeitsmethoden

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der synthetisierten Verbindungen und der Edukte wurden alle Experimente in geschlossenen Glasapparaturen mittels Schlenk-Techniken oder in Handschuhboxen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas dienten Stickstoff (*Reinheit* > 99.9 %) und Argon (*Reinheit* > 99.9%). Die benutzten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung absolutiert und gründlich entgast. Die dargestellten Natrium- und Lithiumsalze der Thiole wurden in trockener Stickstoffatmosphäre gelagert. Filtrationen wurden i.a. mit Umkehrfritten durchgeführt, um den Kontakt mit der Atmosphäre möglichst gering zu halten. Für alle durchgeführten Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, käufliche Chemikalien der Firmen *Fluka*, *Sigma-Aldrich*, *AlfaAesar* und *Acros* ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1.1 Analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Avance (500 bzw. 125 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte über die Signale des deuterierten Lösungsmittels. Im Falle der ^1H -NMR-Spektren erfolgte die Kalibrierung anhand der Signale des nicht deuterierten Anteils des Lösungsmittels. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer *P510* der Firma *Nicolet* aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle von Komplex-Verbindungen, 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 Auslöschungen die Raumgruppe ermittelt. 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-

3.1 Allgemeines zu den Arbeitsmethoden

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. Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Messwerte dienen die Residualwerte.

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-Gesetzes wurde die gemessene Extinktion E in den Molaren Extinktions-Koeffizienten ϵ umgerechnet.

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

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

Elektrochemie: Die Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme wurden bei RT mit dem Metrohm-Autolab Potentiostat PGSTAT 101 in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2 \text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ -Lösung mit einer Komplexkonzentration von 0.001 mol/L aufgenommen. Folgende Drei-Elektrode-Anordnung wurde verwendet: Platin-Arbeits Elektrode (d = 1 mm), Ag/0.01 M $\text{AgNO}_3/\text{MeCN}$ -Referenzelektrode und Platin-Gegenelektrode. Die Potentiale wurden gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) als interner Standard angegeben.

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer coulometrischen Zelle (intergierte Hellma-Küvette, d = 10 mm) in einer MeCN oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2 \text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ -Lösung durchgeführt. Folgende Drei-Elektrode-Anordnung wurde verwendet: Platinnetz-Arbeits Elektrode (50 mesh); Ag/0.01 M $\text{AgNO}_3/\text{MeCN}$ -Referenzelektrode und eine Platin-Gegenelektrode. Die während der Oxidation bzw. Reduktion erfolgten spektroskopischen Änderungen wurden mit dem Spektrophotometern Cary 5000 bzw. Cray 50 der Firma Varian im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 2600 bzw. 1100 nm aufgenommen.

Alle Messungen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trocknen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Analysator *Modell 240* der Firma *Perkin-Elmer* sowie dem *vario MICRO Cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

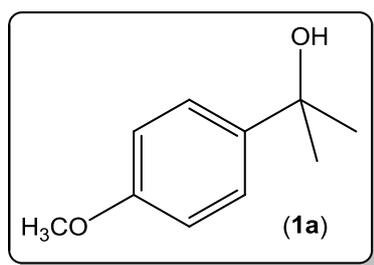
Massenspektroskopie: Die Aufnahmen der EI-Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer *Finnigan MAT 40* über Elektronenstoßionisation bei 70 eV und einer Quelltemperatur von 200°C . Die Aufnahmen der CI-Massenspektren erfolgten ebenfalls mit

dem Massenspektrometer *Finnigan MAT 40* mit Isobutan als Reaktantgas und einer Quellentemperatur von 130°C. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

3.2 Ligandensynthese

3.2.1 Darstellung von 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol (**1**)

2-(*p*-Anisyl)-2-propanol (**1a**)

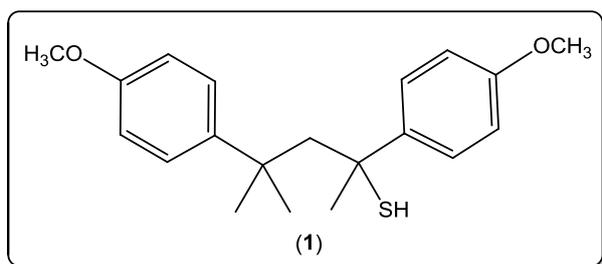


Zu einer Lösung von *p*-Methoxyacetophenon (8 g, 53 mmol) in 60 ml trockenem Diethylether werden 35 ml Methylmagnesiumiodid (106 mmol, 3M in Et₂O) gegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 200 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung langsam zu dem Reaktionsgemisch

gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Diethylether wurde unter vermindertem Druck entfernt, um 2-(*p*-Anisyl)-2-propanol (**1a**) als gelbe Flüssigkeit zu erhalten. Ausbeute: 7.6 g (46 mmol, 87 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 7.42 (2H, m, *o*-C₆H₄), 6.88 (2H, m, *m*-C₆H₄), 3.79 (3H, s, OCH₃), 2.15 (1H, s, OH), 1.59 (6H, s, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 158.7, 141.5, 125.7, 113.5, 72.3, 55.4, 31.8.

2,4-bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol



Zu einer Lösung von 2-(*p*-Anisyl)-2-propanol (7.2 g) (**1a**) in 30 ml Eisessig werden sieben Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Unter Lichtausschluss wird dann 2 Stunden H₂S in die violette Reaktionslösung eingeleitet. Danach wird die Lösung in

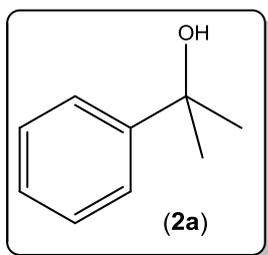
100 ml Wasser gegossen und nachfolgend dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird erst mit einer wässrigen 5% igen Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und man erhält das 2,4-bis(4-methoxyphenyl) 4-methylpentan-2-thiol (**1**) als farblosen Feststoff. In der NMR-Analyse werden die Phenylringe an den

Positionen 2 und 4 der Kette jeweils als (a) und (b) bezeichnet. Ausbeute: 5.3 g, (16 mmol, 73%).

Elementaranalyse ber. für $C_{20}H_{26}O_2S$: C 72.69, H 7.93, S 9.7; gefunden: C 72.13, H 7.88, S 9.50. Mp. = 104 °C **1H -NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 7.33 (2H, m, *o*- C_6H_4), 7.12 (2H, m, *o*- C_6H_4), 6.78 (4H, m, *m*- C_6H_4 , *m*- C_6H_4), 3.80 (6H, d, 2· OCH_3), 2.69, (1H, d, J = 14.6 Hz, CH_2), 2.53, (1H, d, J = 14.6 Hz, CH_2), 2.23 (1H, s, SH), 1.44 (3H, s, CH_3), 1.19 (3H, s, CH_3), 0.9 (3H, s, CH_3); **^{13}C -NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 158.0, 157.5, 141, 139.3, 127.5, 127.0, 113.2, 59.8, 55.2, 50.3, 38.6, 32.0, 33.1, 28.7; **IR**. (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3020w, 2960m, 2833w, 2563m ($\tilde{\nu}_{SH}$), 1617m, 1509s, 1290m, 1248s, 1185m, 825m, 545w ($\tilde{\nu}_{C-S}$); **EI-MS** (m/z (%.)): 149 (65), 297 (8).

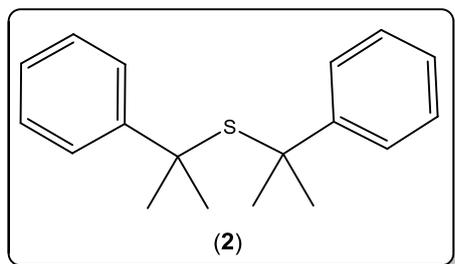
3.2.2 Darstellung von Bis(2-phenyl-2-isopropyl)-thioether (2)

2-Phenylpropan-2-ol (2a)



3.5 ml (30 mmol) Acetophenon werden in 30 ml trockenem Diethylether gelöst. Zu dem Gemisch wird unter Schutzgasatmosphäre Methylmagnesiumiodid (60 mmol) hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionslösung wird 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach Methode von (1a) aufgearbeitet. Man erhält das 2-Phenylpropan-2-ol (2a) als gelbes Öl. Ausbeute: 3.5 g (25.7 mmol, 86%, $C_9H_{12}O$, Molgew. = 136.19 g mol⁻¹). **1H -NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 7.62 (2H, m, *o*- C_6H_5), 7.43 (2H, m, *m*- C_6H_5), 7.33 (1H, m, *p*- C_6H_5), 3.61 (1H, s, OH), 1.67 (6H, s, CH_3); **^{13}C -NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 149.5, 128.3, 126.7, 124.8, 72.6, 31.9.

Bis(2-phenyl-2-isopropyl)thioether (2)

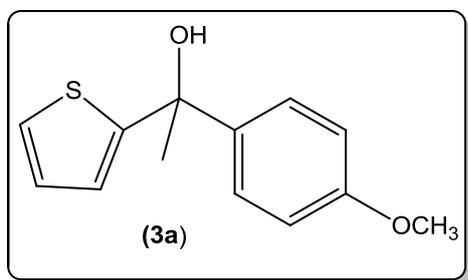


Zu einer Lösung von 2-Phenylpropan-2-ol (4.0 g, 29.4 mmol) in 20 mL Eisessig werden 6 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Unter Lichtausschluss wird 2 h H_2S in die Reaktionslösung eingeleitet. Danach wird die Lösung in 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird erst mit einer wässrigen 5% igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um den Bis(2-phenyl-2-isopropyl)thioether (2) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: (2.0 g, 7.4 mmol, 50 %, $C_{18}H_{22}S$, Molgew. 270.43 g mol⁻¹). **Elementaranalyse** ber. für $C_{18}H_{22}S$: C 79.94, H 8.20, S 11.86; gefunden: C 79.01, H 8.01, S 11.59. Smp.: 76°C **¹H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 7.42, (4H, m, *o*- C_6H_5), 7.25 (4H, m, *m*- C_6H_5), 7.19 (1H, m, *p*- C_6H_5), 1.44 (12H, s, CH_3); **¹³C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 147.5, 127.8, 126.7, 126.2, 50.5, 31.5; **IR**. (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3084, 3057, 2972, 2920, 2366, 1596, 1490, 1361, 1232, 767, 700, 638, 540 ($\tilde{\nu}_{C-S}$); **EI-MS** (m/z (%.)): 270 (21), 119 (100), 91 (65), 77 (20), 41 (19).

3.2.3 Darstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanthiol (3)

1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanol (3a)

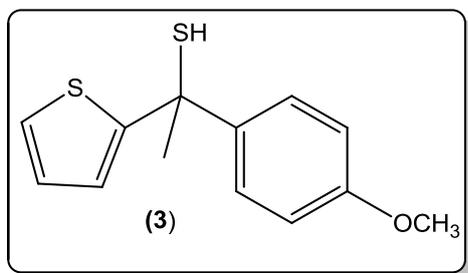


Zu einer Lösung von Butyl-lithium (13 mL, 32.5 mmol, 2.5 M Lösung) in Diethylether wird bei -78°C 3.2 mL (32 mmol) Bromthiophen langsam zugetropft. Die resultierende Lösung wird 45 min. bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachfolgend wird eine Lösung von 1-(Methoxyphenyl)-

ethanon (4.8 g, 32 mmol) in Diethylether (10 mL) langsam bei -50°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für eine weitere Stunde bei -50°C gerührt. Anschließend wird sie nach Vorschrift (1a) aufgearbeitet. Man erhält das 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanol (3a) als rote Flüssigkeit. Ausbeute: 7.09 g (30.4 mmol, 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 2.0 (3H, s, CH_3), 2.70 (1H, s, OH), 3.80 (3H, s, OCH_3), 6.88 (2H, m, C_6H_4), 6.90 (1H, m, C_4H_3S), 6.94 (1H, m, C_4H_3S), 7.23 (1H, m, C_4H_3S), 7.43 (2H, m, C_6H_4); **¹³C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 32.3, 55.3, 74.5, 113.5, 124.04, 124.8, 126.5, 126.7, 139.7, 153.9, 158.7.

1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanthiol (3)



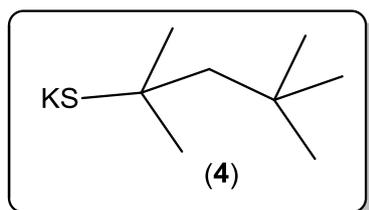
Zu einer Lösung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanol (3.4 g, 15.4 mmol) in 20 ml Eisessig werden fünf Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Unter Lichtausschluss wird 1.5 h H_2S in die rote Reaktionslösung eingeleitet. Danach wird die Lösung in 100 mL Wasser gegossen und mit

Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (w = 5% in Wasser) und mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird

unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält das 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)ethanthiol (**3**) als bräunliches Öl. Ausbeute: 4.9 g (10.8 mmol, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.33 (3H, s, CH_3), 2.94 (1H, s, SH), 3.83 (3H, s, OCH_3), 6.89 (2H, m, C_6H_4), 6.97 (1H, m, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.03 (1H, m, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.25 (1H, m, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.49 (2H, m, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 32.3, 55.3, 74.5, 113.5, 124.04, 124.8, 126.5, 126.7, 139.7, 153.9, 158.7.

3.2.4 Darstellung von Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KS_tOct) (**4**)

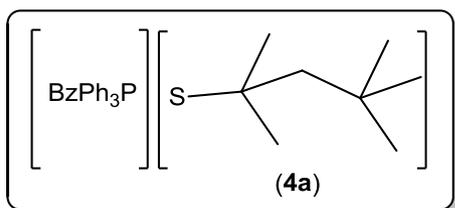


Zu einer Lösung von 23 g (25 mL, 79 mmol) Di-*tert*-octyldisulfid in THF (100 mL) werden 2 Äquivalente Kalium (6.18 g, 158 mmol) portionsweise zugegeben. (Vorsicht! Stark exotherme Reaktion). Die gelbe Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck

entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält das KS_tOct als weißen Feststoff. Ausbeute: 28.7 g (156.0 mmol, 98.7 %).

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SK}$: C 52.11, H 9.29, S 17.39; gefunden: C 52.91, H 9.67, S 17.49. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_8 -THF, 25°C , δ [ppm]): 1.06 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.56 (6H, s, CH_3), 1.89 (2H, s, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_8 -THF, 25°C , δ [ppm]): 31.7, 32.9, 38.9, 42.9, 63.2; **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2956 ν s, 2933 w , 2896 w , 1635 w , 1481 s , 1463 m , 1396 w , 1367 ν s, 1321 w , 1242 w , 1238 w , 1105 ν s, 1033 w , 973 w , 759 w , 715 m , 651 s , 545 ν s ($\tilde{\nu}_{\text{C-S}}$), 521 m .

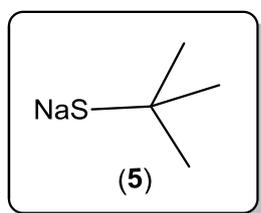
Benzyltriphenyl-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (**4a**)



Zu einer Suspension von (**4**) 0.922 g (5 mmol) in 30 mL Acetonitril wird 1.94 g (5 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid gegeben. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag. Die Suspension wird für 20 Minuten gerührt und filtriert. Der Niederschlag

wird mit wenig Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt (**4a**) als gelben Feststoff. Ausbeute: 2 g, (4 mmol, 80 %)

3.2.5 Darstellung von Natrium-2-methylpropan-2-thiolat (NaS_tBu) (**5**)

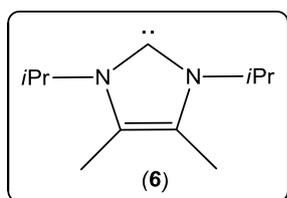


35.7 g (0.4 mol) 2-Methyl-2-propanthiol werden in 200 ml trockenem THF gelöst und 10 g (0.44 mol) Natrium in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und

nachfolgend 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das so erhaltene Natrium-2-methylpropan-2-thiolat (**5**) wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend das überschüssige Natrium entfernt.

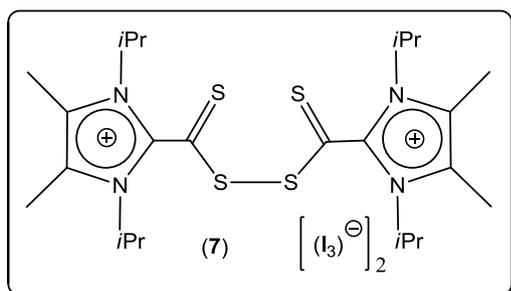
Ausbeute: 42.6 g, (0.38 mmol, 95 %)

3.2.6 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**6**)



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 1.06 g (5 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-thion in 50 ml trockenem THF gelöst und im Argon-Gegenstrom mit 0.486 g (12.5 mmol) Kalium versetzt. Anschließend wird die Lösung für 4 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird unter Schutzgas filtriert, um das ausgefallene Kaliumsulfid und überschüssiges Kalium zu entfernen. Das THF wird im Vakuum entfernt, um (**6**) als blassgelben Feststoff zu erhalten. Ausbeute: 0.8 g (4.5 mmol, 90 %).

3.2.8 Darstellung von Verbindung (**7**)



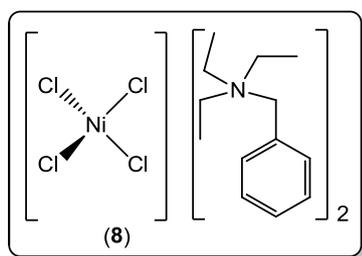
Zu 0.51 g (2 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat in 30 ml THF werden bei 0 °C langsam 0.51 g (2 mmol) I₂ in 10 ml THF getropft. Nach 2 h, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Aufnahme des resultierenden Rückstandes in 30 ml Diethylether ergibt einen hellroten Feststoff (**7a**), welcher durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether und *n*-Pentan gereinigt wird. Es ergibt sich ein hellroter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.805 g (79 %).

In zweiten Schritt wird zu 1.02 g (2 mmol) (**7a**) in 30 ml THF bei 0 °C langsam 0.25 g (1 mmol) I₂ in 10 ml THF getropft. Nach 6 h, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wird filtriert und das Filtrat eingengt. Aufnahme des resultierenden Rückstandes in 30 ml Diethylether ergibt einen dunkelroten Feststoff, welcher durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether und *n*-Pentan gereinigt wird.

Dunkelroter Feststoff, Ausbeute: 0.65 g (50 %).

3.3 Darstellung von Nickel(II)-salzen

3.3.1 Synthese von Bis(benzyltriethylammonium)tetrachlornickelat(II) (8)



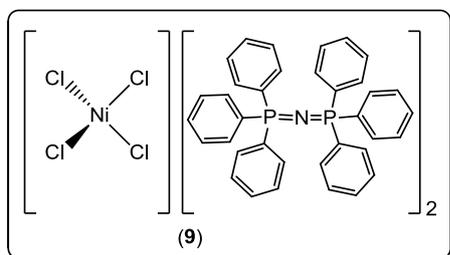
Zu einer heißen Lösung von 0.456 g (2 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 15 ml Ethanol werden 0.130 g (1 mmol) NiCl_2 gegeben. Dabei nimmt die Reaktionslösung, die weitere 2 h gekocht wird, eine grüne Farbe an. Beim Abkühlen bildet sich ein blauer Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Man erhält das

Bis(benzyltriethylammonium)tetrachlornickelat(II) (8) als blauen Feststoff, Ausbeute: 0.50 g (85%)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ni}$ ($585.15 \text{ g mol}^{-1}$): C 53.37, H 7.58, N 4.79; gefunden: C 53.68, H 7.61, N 4.93. **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3446_{vs}, 3396_m, 3062_w, 3041_w, 2989_{vs}, 2948_w, 2364_w, 1627_w, 1483_{vs}, 1456_{vs}, 1396_s, 1371_m, 1342_m, 1263_w, 1215_m, 1157_m, 1083_w, 1031_s, 1014_s, 912_w, 792_m, 754_{vs}, 707_{vs}, 607_m, 538_w, 464_w, 418_{vw}, 399_{vw}, 370_{vw}.

3.3.2 Synthese von Bis(benzyltriphenylphosphoranyliden)ammoniumtetrachlornickelat(II) (9)

Die Synthese der Verbindungen (9) wird analog zu 3.3.1 durchgeführt.

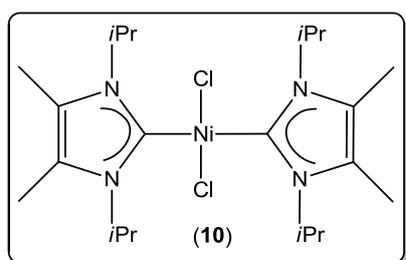


Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (2 mmol), NiCl_2 (1 mmol).

Grüner Feststoff, Ausbeute: 1.15 g (90 %)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{NiP}_4$ ($1277.66 \text{ g mol}^{-1}$): C 67.68, H 4.73, N 2.19; gefunden: C 66.57, H 4.97, N 3.16.

3.3.3 Synthese von Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II) dichlorid (10)

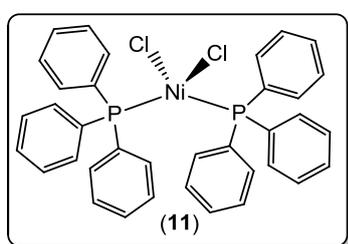


Zu einer Lösung von 0.80 g (4.5 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (6) in 50 mL THF werden 0.292 g (2.25 mmol) Nickel(II)chlorid gegeben. Die gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend für 2 h gekocht. Die sich ergebende rote Lösung wird filtriert. Dann wird unter vermindertem Druck das Lösungsmittel

entfernt. Man erhält (10) als roten Feststoff.

Ausbeute: 1.06 g (86 %). **Elementaranalyse** ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2N_4Ni$ ($490.19 \text{ g mol}^{-1}$): C 53.91, H 8.23, N 11.43; gefunden: C 53.71, H 8.59, N 10.68. **1H -NMR** (500 MHz, d_8 -THF, 25°C , δ [ppm]): 1.84 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, *i*Pr-CH₃), 2.16 (s, 12H, CH₃), 7.39 (m, 4H, *i*Pr-CH). **^{13}C -NMR** (125 MHz, d_8 -THF, 25°C , δ [ppm]): 7.2 (CH₃C=CCH₃), 19.7 (CH(CH₃)₂), 50.9 (CH(CH₃)₂), 122.2 (NC=CN), 165.8 (NCN). **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3440_s, 2981_{vs}, 2941_s, 2881_w, 1639_w, 1560_w, 1465_m, 1398_{vs}, 1365_s, 1313_m, 1263_w, 1228_s, 1137_w, 1112_w, 1026_{vw}, 908_{vw}, 808_w, 756_{vw}, 721_w, 549_w, 459_{vw}, 376_w.

3.3.4 Synthese von Bis(triphenylphosphonium)nickel(II)dichlorid (11)

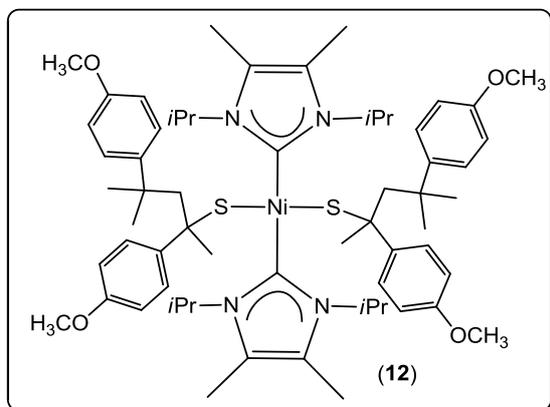


1.19 g (5 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ werden in einen 50 ml Rundkolben gegeben und in 1 ml VE-Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung mit 25 ml Eisessig versetzt. Parallel werden 2.625 g (10 mmol) PPh_3 in einem Becherglas unter leichtem Erwärmen in 13 ml Eisessig gelöst. Die letztgenannte Lösung wird nun zur Nickelchloridlösung gegeben. Es bildet sich ein olivgrünes Präzipitat, welches für 24 h unter der Mutterlauge liegen gelassen wird. Die schließlich erhaltenen dunkelblauen Kristalle werden abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.80 g (86%).

3.4 Nickel(II)-Komplexen mit S- und NHC-Ligandensphäre

**Einkernige Komplexe vom Typ $[Ni(SR)_2(NHC)_2]$ ($R = t\text{Oct}, t\text{Bu}, \text{Pent}, \text{Ad}$)
NHC = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)**

3.4.1 Synthese von $[Ni(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (12)

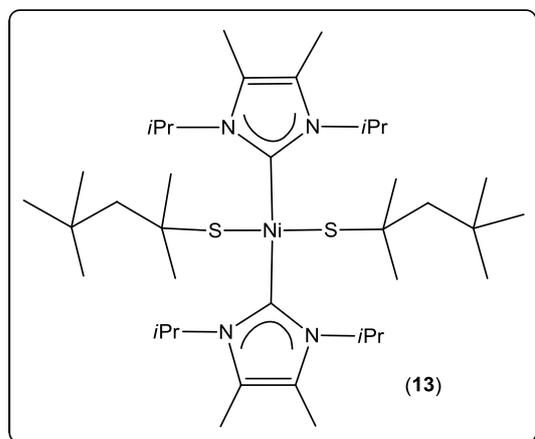


Zu einer blassgelben Lösung von 0.72 g (4.0 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**6**) in 40 mL THF (40 mL) wird 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol (**1**) (0.82 g, 2 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wird 10 min gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit 0.13 g (1 mmol) Nickel(II)chlorid versetzt und weitere 17 h gerührt. Die jetzt rote Lösung wird 1 h unter

Rückfluss gekocht, nach Abkühlen filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Man erhält (**12**) als roten Feststoff, Ausbeute: 0.18 g (17%).

$C_{62}H_{90}N_4NiO_4S_2$ (1078,23 g mol⁻¹): **¹H-NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25°C, δ [ppm]): 1.01 (s, 6H, OCH₃C₆H₄C(CH₃)₂), 1.14 (s, 6H, CH₃OC₆H₄C(CH₃)₂), 1.63 (s, 6H, CH₃OC₆H₄CCH₃CH₂), 1.75 (d, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.83 (s, 6H, CH₃C=CCH₃), (1.84 (d, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.9 (d, 2H, CH₂), 1.90 (s, 6H, CH₃C=CCH₃), 2.60 (d, 2H, CH₂), 3.50 (s, 6H, OCH₃), 3.51 (s, 6H, OCH₃), 6.79 (d, 4H, *m*-CH^{Ar}), 6.86 (d, 4H, *m*-CH^{Ar}), 7.02 (m, 2H, *i*Pr-CH), 7.15 (d, 4H, *o*-CH^{Ar}), 7.45 (m, 2H, *i*Pr-CH), 7.60 (m, 4H, *o*-CH^{Ar}). **¹³C-NMR** (125 MHz, C₆D₆, 25°C, δ [ppm]): 10.1 (CH₃CCCH₃), 10.2 (CH₃CCCH₃), 22.4 (NCH(CH₃)₂), 22.6 (NCH(CH₃)₂), 28.6 (CH₃OC₆H₄C(CH₃)₂), 31.2 (CH₃OC₆H₄CCH₃CH₂), 33.5 (CH₃OC₆H₄C(CH₃)₂), 38.7 (CH₃OC₆H₄C(CH₃)₂), 53.0 (NCH(CH₃)₂), 53.1 (NCH(CH₃)₂), 54.4 (OCH₃); 54.5 (OCH₃), 60.7 (CH₂), 112.1 (*m*-CH^{Ar}), 113.1 (*m*-CH^{Ar}), 125.1 (NC=CN), 125.2 (NC=CN), 127.2 (*o*-CH^{Ar}), 128.3 (*o*-CH^{Ar}), 143.2 (C^{Ar}-CH₃CSCH₂), 144.7 (C^{Ar}-(CH₃)₂CCH₂), 157.0 (C^{Ar}-OCH₃), 157.4 (C^{Ar}-OCH₃), 176.1 (NCN). **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3433 m , 3066 vw , 33035 vw , 2977 s , 2937 s , 2833 w , 2368 vw , 1610 s , 1579 w , 1510 vs , 1461 m , 1413 vw , 1371 s , 1305 s , 1249 vs , 1182 s , 110 w , 1042 m , 1024 m , 829 s , 802 vw , 746 w , 709 m , 640 w , 561 m , 418 vw , 397 vw . **UV/Vis** (THF, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹): 444 (4370), 531 (2768), 671 (586).

3.4.2 Synthese von [Ni(*St*Oct)₂(NHC)₂] (13)



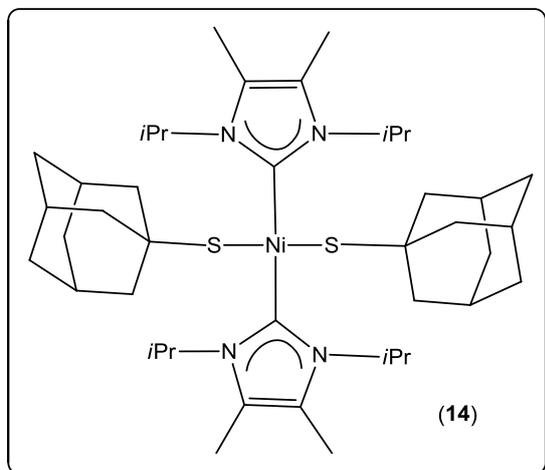
Zu einer Lösung von 0.16 g (3 mmol) Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KSOct) (**4**) in 10 mL Acetonitril und 1 mL Methanol wird Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)-dichlorid (**8**) zugegeben. Die erhaltene rote Lösung wird 1 h gerührt. Der entstandene rote Niederschlag wird abfiltriert, mit 2 mL Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet, um (**13**) als roten

Feststoff zu erhalten. Ausbeute: 0.59 g (83%).

$C_{38}H_{74}N_4NiS_2$ (709.84 g mol⁻¹): **CI-MS** (m/z (%)): 708 (13) [M]⁺, 180 (19) [Me₂*i*Pr₂Im]⁺, 113 (64) [C₈H₁₇]⁺. **¹H-NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25°C, δ [ppm]): 1.16 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.58 (s, 12H, SC(CH₃)₂), 1.80 (s, 4H, CH₂), 1.88 (s, 12H, CH₃C=CCH₃), 1.90 (d, 24H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, *i*Pr-CH₃), 7.38 (sept, 4H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH(CH₃)₂). **¹³C-NMR** (125 MHz, C₆D₆, 25°C, δ [ppm]): 10.1 (CH₃CCCH₃), 22.5, (NCH(CH₃)₂), 32.2 (C(CH₃)₃), 33.0 (C(CH₃)₃), 35.0 (SC(CH₃)₂), 44.4 (SC(CH₃)₂), 52.8, (CH(CH₃)₂), 60.1 (CH₂), 125.0, (C=C), 177.7, (NCN). **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3458 m , 2981 w , 2956 vs , 2925 w , 2877 w , 2362 m , 2345 w , 1647 vw , 1469 m , 1415 w , 1382 w , 1365 vs , 1296 s , 1263 w , 1238 w , 1215 m , 1166 w , 1103 s , 1026 m , 973 w , 906 w ,

804m, 756w, 709m, 389vw, 374m. **UV/Vis** (THF, λ_{\max} [nm], ϵ [$M^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 431 (205), 520 (122).

3.4.3 Synthese von $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (**14**)

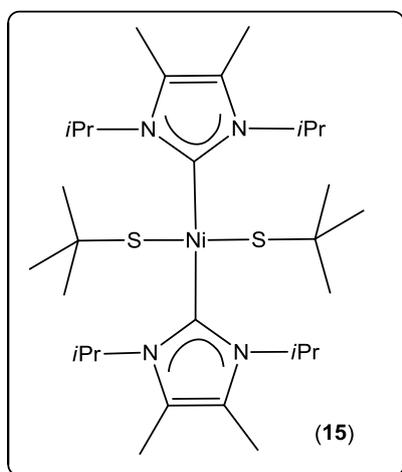


Zu einer Lösung von 0.90 g (5 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**6**) in 40 ml THF werden 0.42 g (2.5 mmol) 1-Adamantanthiol gegeben. Die gelbe Lösung wird erst für 15 Minuten gerührt, dann mit 0.16 g (1,25 mmol) Nickel(II)chlorid versetzt, über Nacht gerührt und danach 1 h unter Rückfluss gekocht. Die abgekühlte rote Lösung wird filtriert und schließlich im Vakuum bis zur

Trockene eingengt, wodurch (**14**) als roter Feststoff entsteht. Ausbeute: 0.44 g (44 %).

$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{NiS}_2$ (753.86 g mol^{-1}): **CI-MS** (m/z (%)): 752 (0.5) $[\text{M}]^+$, 180 (5) $[\text{Me}_2\text{iPr}_2\text{Im}]^+$, 181 (78) $[\text{Me}_2\text{iPr}_2\text{Im-H}]^+$, 135 (23) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{S}]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , δ [ppm]): 1.44 (m, 12H, CH_2), 1.57 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$), 1.61 (m, 12H, CH_2), 1.64 (d, 24H, $3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, iPr-CH_3), 1.72 (m, 6H, CH_{Ad}), 7.36 (sept, 4H, $3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, C_6D_6 , 25°C , δ [ppm]): 9.99 (CH_3CCCH_3), 22.49 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.89 (CH_{Ad}), 36.91 (CH_2), 41.01 (C-S), 48.50 (CH_2), 52.95 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 124.82 ($\text{C}=\text{C}$), 177.86 (NCN). **IR**. (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3436m, 2977w, 2900vs, 2842s, 2368w, 1643w, 1465w, 404w, 1382w, 1365vs, 1296s, 1213m, 1174s, 1105m, 1039s, 975w, 810w, 756w, 713m, 686m, 551w, 482w, 399w, 379vw. **UV/Vis** (THF, λ_{\max} [nm], ϵ [$M^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 429 (19877), 524 (10579).

3.4.4 Synthese von $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**)



Die Verbindung (**15**) wurde analog zu 3.4.3 hergestellt. Allerdings wurde hier *tert*-Butanthiol eingesetzt.

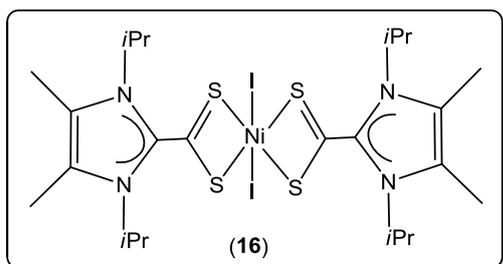
Roter Feststoff, Ausbeute: 0.5 g (67 %). **Elementaranalyse** ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{NiS}_2$ (597.63 g mol^{-1}): C 60.29, H 9.78, N 9.37, S 10.73; gefunden: C 60.18, H 9.58, N 9.34, S 11.02.

CI-MS (m/z (%)): 596 (10) $[\text{M}]^+$, 181 (20) $[\text{Me}_2\text{iPr}_2\text{Im-H}]^+$, 57 (52) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , δ [ppm]): 1.46 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.87 (d, 24H, iPr-CH_3), 7.27 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$), 7.37 (m, 4H, iPr-CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz,

C_6D_6 , 25°C , δ [ppm]): 10.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$), 22.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

52.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 125.0 ($\text{C}=\text{C}$), 178.0 (NCN). UV/Vis (THF, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 435 (218), 507 (130).

3.4.5 Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat)nickel(II) diiodid (16)



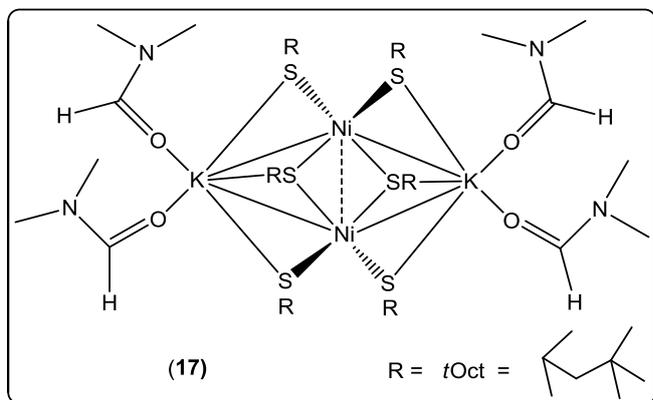
Die Lösung von 0.690 g (0.542 mmol) (7) 10 ml THF wird mit 0.298 g (1.1 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wird 3.5 h gerührt und filtriert. Die rot-braune Lösung wird getrocknet und Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat)nickel diiodid (16) aus

$\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert.

3.5 Zweikernige Ni(II)-Komplexe

Vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2\text{L}_4]$, ($\text{L} = \text{DMF}, \text{Ph}_3\text{PO}, \text{CH}_3\text{CN}$)

3.5.1 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17)

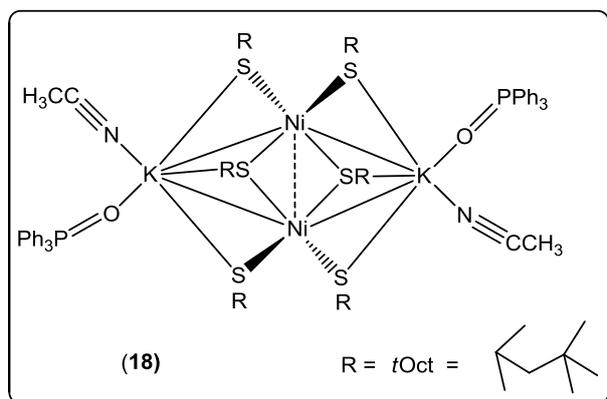


Zu einer Suspension von 0.60 g (2.75 mmol) Nickel(II)bromid in 40 ml Dimethylformamid werden 1.519 g (8 mmol) Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (4) zugegeben. Die rote Suspension wird 40 Minuten gerührt und dann filtriert. Nach 4 Monaten kristallisiert bei -30°C der zweikernige

Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) in Form roter Kristalle aus, Ausbeute: 0.32 g (17% bezogen auf Nickel(II)bromid). $\text{C}_{60}\text{H}_{130}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{K}_2\text{O}_4\text{S}_6$ ($1359.67 \text{ g mol}^{-1}$): IR. (KBr , $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3444 m , 2958 vs , 2908 w , 2869 w , 1650 s , 1475 vs , 1396 vw , 1382 w , 1365 vs , 1245 w , 1201 m , 1105 s , 1035 m , 981 m , 865 w , 808 w , 661 w , 464 w , 403 vw , 391 vw , 381 vw , 370 vw . UV/Vis (THF, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 346, (1378), 391 (1273), 515 (1055).

3.5.2 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**18**)

Zu einer grünen Suspension von 0.30 g (1.37 mmol) Nickel(II)bromid in 30 ml Acetonitril



werden unter Rühren 1.26 g (6.9 mmol)

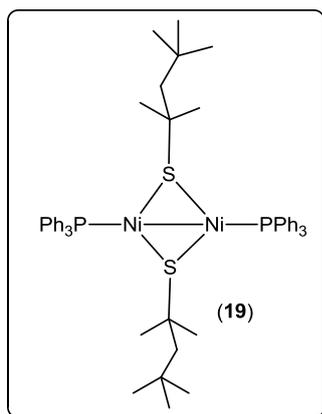
Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (**4**) gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkel. Die Suspension wird 1.5 h gerührt dann filtriert und mit 0.38 g (1.37 mmol) Ph_3PO versetzt. In 2 bis 3 Wochen kristallisiert bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der zweikernige Komplex der Zusammensetzung

$[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**18**) in Form rotbrauner Kristalle aus. Ausbeute: 0.67 g (60% bezogen auf Nickel(II)bromid)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{13}\text{Ni}_2\text{K}_2\text{S}_6$ ($1623.87\text{ g mol}^{-1}$): C 62.13, H 8.19, S 11.85; gefunden: C 61.46, H 8.47, S 12.57. **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3494 m , 2958 vs , 2910 w , 2867 w , 1649 w , 1477 s , 1396 w , 1382 m , 1365 s , 1346 vw , 1242 vw , 1203 s , 1172 w , 1105 s , 1037 s , 981 m , 713 m , 617 m , 466 vw , 432 vw , 414 vw , 399 w , 383 vw . **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]): 377 (1738), 491 (1217).

3.6 Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre

Zweikernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{SR})_2(\text{Ph}_3\text{P})_n]$ ($n = 2$ oder 3 , $\text{R} = t\text{Bu}$, $t\text{Oct}$)

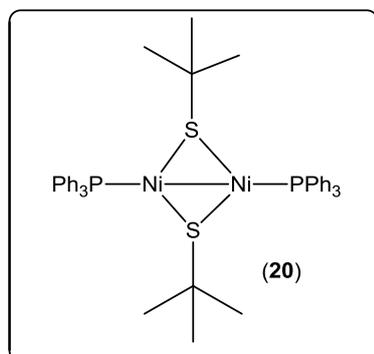
3.6.1 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**)

Zu einer Lösung von 0.85 g (4.6 mmol) Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (**4**) in 12 ml Acetonitril und 2 ml Methanol wird 1 g (1.5 mmol) $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ gegeben. Die dunkelrote Lösung wird gerührt, wobei sich nach 15 min ein olivgrüner Niederschlag bildet. Nach 1.5 h Rühren wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält (**19**) als olivgrünen Feststoff. Ausbeute: 0.713 g (quantitativ bezogen auf Nickel).

CI-MS (m/z (%.)): 262 (2) $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$, 145 (2) $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}]^+$, 113 (10) $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$. **$^{31}\text{P-NMR}$** (500 MHz, d_8 -THF, 25°C , δ [ppm]): 25.38. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , δ [ppm]): 0.98 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (s, 12H, $\text{SC}(\text{CH}_3)_2$), 1.71 (s, 4H, CH_2), 7.03 (s, 18H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.77 (s, 12H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3058 vw , 2956 w , 2906 vw , 2865 vw , 1591 vw , 1481 w , 1436 m , 1398 vw ,

1384_{vw}, 1365_m, 1191_s, 1166_w, 1118_s, 1072_w, 1026_m, 997_w, 754_m, 721_{vs}, 654_{vs}. **UV/Vis** (THF, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 373 (1746), 486 (796), 610 (509).

3.6.2 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**)

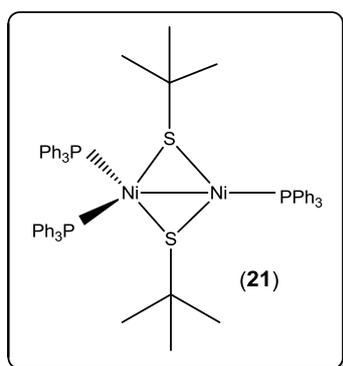


Der Komplex (**20**) wird analog zu **3.6.1.** hergestellt. Allerdings wird hier Natrium-*tert*-Butanthiolat eingesetzt.

Olivgrüner Feststoff, Ausbeute: 0.35 g (85 % bezogen auf das eingesetzte Nickel). **Elementaranalyse** ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Ni}_2\text{S}_2$: C 64.42, H 5.90, S 7.82; gefunden: C 64.57, H 6.73, S 6.13. **EI/MS** (m/z (%.)): 294 (14) $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Ni}_2\text{S}_2]^+$, 262 (18) $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$, 185 (67) $[\text{Ph}_2\text{P}]^+$, 77 (10) $[\text{Ph}]^+$. **$^{31}\text{P-NMR}$** (500 MHz, d_8 -THF, 25°C,

δ [ppm]): 24.0. **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3434_m, 3080_{vw}, 3058_w, 2958_{vw}, 2921_w, 2883_{vw}, 2852_{vw}, 2362_{vs}, 2343_s, 1633_m, 1483_w, 1436_s, 1390_w, 1361_w, 1199_m, 1159_m, 1118_s, 1029_m, 997_w, 750_w, 721_s, 694_s, 669_w, 541_s, 509_w, 468_{vw}, 457_{vw}, 443_{vw}, 432_{vw}, 420_{vw}, 406_w, 391_w, 376_w. **UV/Vis** (THF, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 368 (1988), 483 (963), 605 (714).

3.6.3 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**)

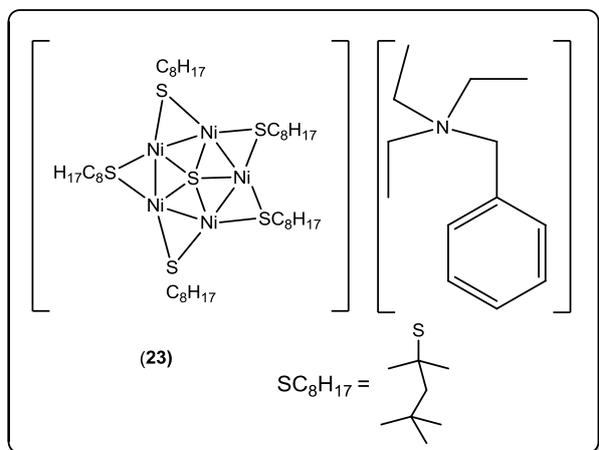


Zu einer Lösung von 0.55 g (5 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat in 20 ml Acetonitril und 2 ml Methanol werden 0.67 g (0.82 mmol) des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**) zugegeben. Die braune Reaktionslösung wurde 2 Tage gerührt, dann filtriert und dann mit 1 g Tetraphenylphosphoniumbromid versetzt. Nach vier Wochen können dunkle viereckige Kristalle von $[\text{Ni}_2(\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) erhalten werden, Ausbeute: 0.05 g (6%). Man filtriert den Komplex (**21**) ab und aus dem Filtrat

kristallisiert der Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5][(\text{Ph}_3\text{PO})_4\text{Na}]$ (**22**) aus.

Dunkelroter Feststoff. $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{P}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$: **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3444_s, 3056_m, 2958_m, 2914_w, 2889_w, 1971_w, 1897_w, 1832_w, 1631_m, 1589_m, 1479_s, 1434_{vs}, 1359_m, 1309_m, 1193_{vs}, 1159_m, 1120_{vs}, 1093_s, 1070_m, 1027_s, 997_s, 856_m, 750_s, 721_{vs}, 696_{vs}, 541_{vs}, 503_m, 474_w, 460_w, 397_{vw}, 379_{vw}. **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 265 (16540), 360 (37449).

3.7 Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandenspären

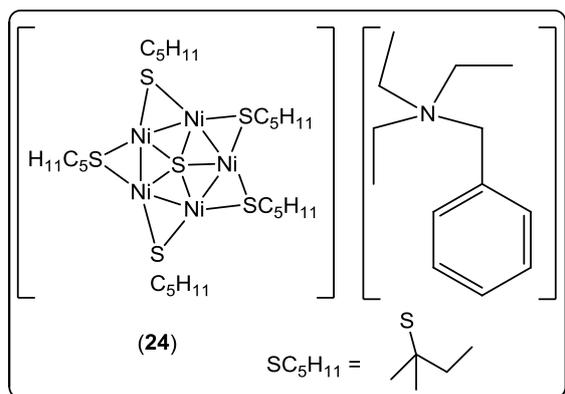
3.7.1 Synthese von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**23**)

Methode 1: Eine Lösung von 2.342 g (112.7 mmol) Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (**4**) in 30 ml MeCN und 3 ml MeOH wird unter Rühren mit 0.579 g (2.65 mmol) Nickel(II)bromid versetzt und weitere 45 Minuten gerührt. Die rot-braune Reaktionslösung wird dann filtriert. Das rotbraune Filtrat wird mit 0.75 g (3.3 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von

rotbraun nach dunkelrot. Nach zwei bis drei Wochen bei -32°C kristallisieren schwarze viereckige Kristalle von Verbindung (**23**) aus.

Methode 2: 1.200 g (2 mmol) Bis(benzyltriethylammonium)tetrachloronickelat(II) (**8**) werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Die blaue Lösung wird unter Rühren mit 1.106 g (6.0 mmol) Kalium-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (**4**) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1.5 h gerührt, dabei färbt sie sich dunkel. Die rote Lösung wird filtriert und das Filtrat bei -32°C gelagert. Nach zwei bis drei Wochen kristallisiert der Komplex (**23**) als schwarzer kristalliner Feststoff aus dem Filtrat aus.

Ausbeute: 0.180 g (36%, bezogen auf Ni). $\text{C}_{53}\text{H}_{107}\text{NNi}_5\text{S}_6$: **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3434s 2956vs, 2902w, 2875w, 2365w, 1631m, 1473s, 1396w, 1382w, 1365s, 1346vw, 1249vw, 1261w, 1240w, 1201m, 1105s, 1029s, 906w, 865w, 808m, 756w, 707m, 619m, 462w, 432vw, 393w, 383vw, 376vw. **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 263 (12459), 396 (2537).

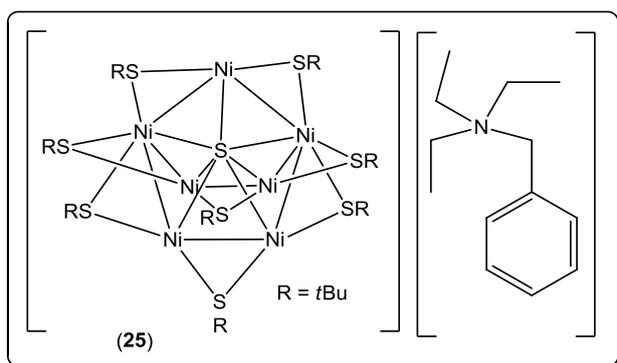
3.7.2 Synthese von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**24**)

Zu einer Suspension von 0.541 g (4.16 mmol) Nickel(II)chlorid in 40 ml Acetonitril wird $\text{NaSC}_5\text{H}_{11}$ (1.60 g, 12.5 mmol) zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort braun. Nach 6 h Rühren wird die dunkel-braune Lösung durch eine Glasfritte der Porengröße 4 filtriert und dann unter Rühren mit 1.00 g (3.60 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt.

3.7 Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandenspären

Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von rot-braun nach dunkelrot. Nach drei bis vier Wochen bei -32°C kristallisieren schwarze viereckige Kristalle aus. Ausbeute: 0.30 g (35%, bezogen auf Ni(II)chlorid). **Elementaranalyse** ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{NNi}_5\text{S}_6$: C 44,14, H 7,51, S 18,61, N 1,35; gefunden: C 43,19, H 7,55, S 18,18, N 1,30. **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3427s 2964vs, 2912w, 2879w, 2366w, 1627m, 1458vs, 1369s, 1346vw, 1282m, 1263m, 1213w, 1176w, 1151vs, 1054w, 1027s, 1006s, 800m, 752m, 705m, 611m, $\nu_{\text{C-S}}$ (580m, 557m), 460w, $\nu_{\text{Ni-S}}$ (402vw, 395w, 383vw). **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 387 (2809).

3.7.3 Siebenkernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (25)



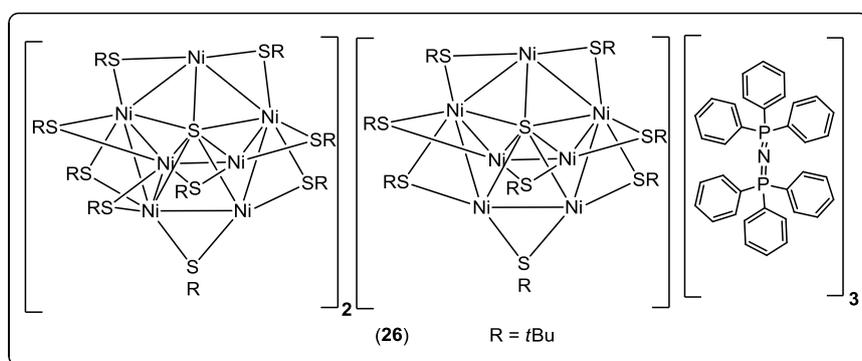
Zu einer blauen Lösung von 1.2 g (2 mmol)

Bis(benzyltriethylammonium)-tetrachloronickelat(II) (**8**) in 30 ml Acetonitril werden 0.897 g (8 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h gerührt, dabei färbt sie sich dunkel. Dann wird die erhaltene rote Lösung über eine

Glasfritte der Porengröße 4 filtriert und das Filtrat bei -32°C gelagert. Nach zwei bis drei Wochen kristallisiert der Komplex (**25**) als dunkelroter kristalliner Feststoff aus. Für die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse wird der rote Feststoff aus MeCN und MeOH (1:1) umkristallisiert.

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.19 g (49 %, bezogen auf Ni). $\text{C}_{45}\text{H}_{94}\text{NNi}_7\text{S}_9$: **IR.** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3431s, 2958s, 2914s, 2887s, 2865w, 1627m, 1471s, 1456s, 1390m, 1361s, 1159vs, 1027s, 954w, 796w, 754m, 705m, 563w, $\nu_{\text{Ni-S}}$ (459w, 422w, 391w, 383w). **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 272 (1599) 397 (587).

3.7.4 Synthese von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]_2[\text{Ni}_7\mu_7\text{-S}(\mu\text{-StBu})_8][\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{N}]_3$ (26)^[67]



Eine Lösung von 1.40 g (12.5 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat in 30 ml Acetonitril und 3 ml Methanol wird unter Rühren mit 0.32 g (2.50 mmol) Ni(II)chlorid

versetzt.

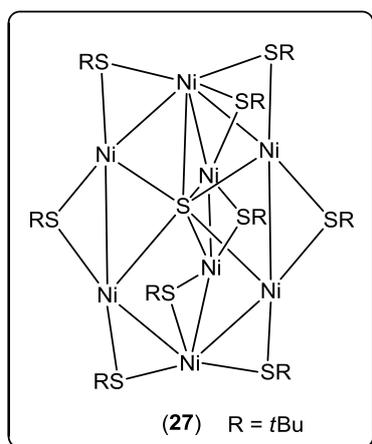
3.7 Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandenspären

Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird die rot-braune Lösung über eine Glasfritte der Porengröße 4 filtriert. Das Filtrat wird mit 1.70 g (3.00 mmol) PNPCI versetzt, wobei man einen Farbumschlag von rot-braun nach dunkelrot beobachtet. Das Filtrat wird bei -32°C gelagert, nach drei Wochen kristallisiert der Komplex (**26**) aus.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3442 ν_{s} , 2958 s , 2914 s , 2889 s , 2862 w , 2364 w , 1629 m , 1471 s , 1438 s , 1388 w , 1263 m , 1157 ν_{s} , 1116 ν_{s} , 1027 m , 999 w , 750 m , 725 ν_{s} , 692 ν_{s} , 547 w , 536 s , $\nu_{\text{Ni-S}}$ (459 w , 393 w).

UV/Vis (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 227 (9528), 269 (3350), 314 (1867), 389 (950).

3.7.5 Achtkerniger Komplex $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]$ (**27**)

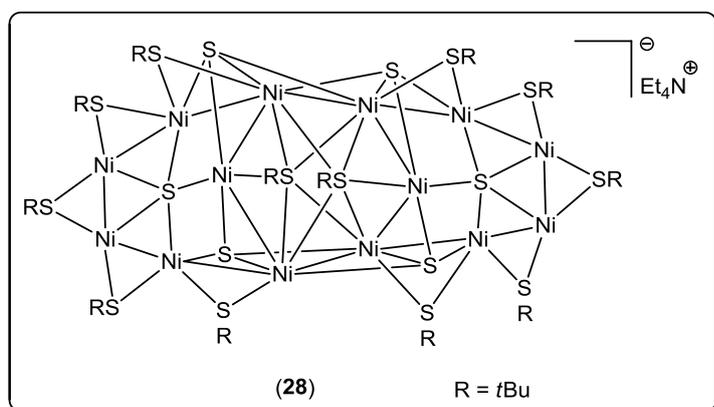


Eine Suspension von 1.40 g (12.50 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat in 40 ml Acetonitril wird unter Rühren mit 0.32 g (2.50 mmol) Nickel(II)chlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 Tage gerührt, dabei färbt sie sich dunkel. Anschließend wird die schwarz-rote Lösung über eine Glasfritte der Porengröße 4 filtriert. Das Filtrat wird mit 30 ml Methanol versetzt. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von schwarz-rot nach schwarz. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert, wobei nach vier Wochen viereckige schwarze Kristalle der

Zusammensetzung $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]$ auskristallisieren.

Ausbeute: 0.036 g ($\leq 9\%$). $\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{Ni}_8\text{S}_{10}$: **IR**. (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3431 ν_{s} , 2964 ν_{s} , 2927 s , 2904 w , 2871 w , 1627 m , 1475 m , 1458 s , 1392 w , 1363 m , 1199 w , 1159 ν_{s} , 1031 ν_{s} , 946 w , 796 w , 690 s , 634 w , 563 w , 534 w , $\nu_{\text{Ni-S}}$ (437 m , 401 ν_{w} , 393 ν_{w} , 376 ν_{w}). **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 222(9475), 248 (5745), 310 (2603), 410 (1035).

3.7.6 Vierzehnkerniger Komplex $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_5\text{-StBu})_2(\mu\text{-StBu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (**28**)

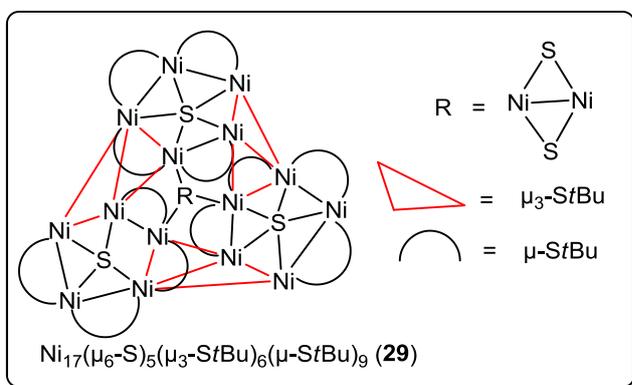


Nach dem man (**29**) aus der Reaktionslösung nach Abschnitt 3.7.7 isoliert hat, wird das Filtrat mit 1.00 g Tetraethylammoniumtetrafluorborat versetzt. Nach einer Woche fallen bei Raumtemperatur schwarze Kristalle des vierzehnkernigen Komplexes $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_5\text{-StBu})_2(\mu_2\text{-StBu})_{10}][\text{NEt}_4]$ (**28**) aus. Ausbeute: 0.100 g (6%, bezogen auf NiCl_2).

3.7 Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandenspären

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3456 vs , 2962 m , 2910 m , 2887 m , 2362 w , 1633 s , 1473 m , 1454 s , 1388 w , 1357 m , 1263 w , 1157 vs , 1031 s , 1031 s , 808 m , 696 w , 567 w , $\nu_{\text{Ni-S}}$ (395 vw , 383 vw , 372 vw). **UV/Vis** (CH_3CN , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 228 (17940), 331 (10329), 425 (884).

3.7.7 Siebzehnkerniger Komplex $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-StBu})_6(\mu\text{-StBu})_9]$ (**29**)

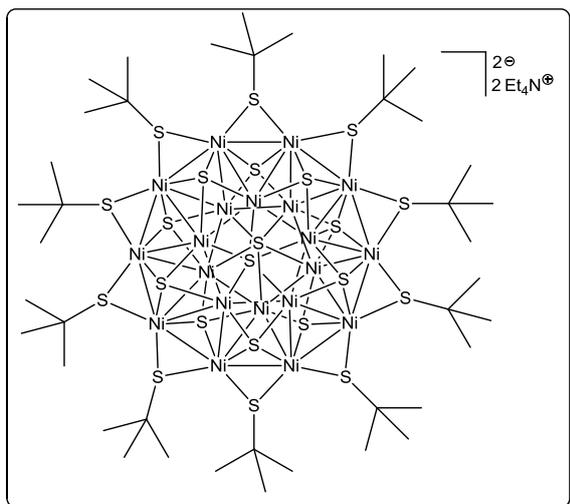


Eine Suspension von 9.0 g (80 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat in 100 ml Acetonitril wird unter Rühren mit 2.0 g (16 mmol) Nickel(II)chlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird 4 Tage gerührt, dabei färbt sie sich dunkel. Anschließend wird die schwarz-rote Lösung über eine Glasfritte der Porengröße 4 filtriert. Das

Filtrat wird mit 80 ml Methanol versetzt. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von schwarz-rot nach schwarz. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert, wobei innerhalb von zwei bis drei Wochen Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-StBu})_3(\mu_2\text{-StBu})_{12}]$ (**29**) auskristallisieren. Diese werden abfiltriert und das Filtrat wird nach **3.6.5** weiter aufgearbeitet. Ausbeute: 0.150 g (6%, bezogen auf NiCl_2).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3436 vs , 2964 m , 2921 m , 2862 w , 2362 vs , 2343 vs , 1639 m , 1460 m , 1367 w , 1193 m , 1162 s , 1033 s , 808 vw , 723 w , 690 m , 669 s , 657 w , $\nu_{\text{Ni-S}}$ (462 vw , 428 vw , 410 vw , 403 vw , 395 vw , 387 vw , 378 vw). **UV/Vis** (THF, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 381 (11730), 613 (4176).

3.7.8 Zwanzigkerniger Komplex $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu\text{-StBu})_{10}][(\text{NEt}_4)_2]$ (**30**)



Eine Suspension von 1.40 g (12.5 mmol) Natrium-*tert*-Butanthiolat in 30 ml Acetonitril wird unter Rühren mit 0.546 g (2.50 mmol) Nickel(II)bromid versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 Tage gerührt, dabei färbt sie sich dunkel. Anschließend wird die schwarz-rote Lösung über eine Glasfritte der Porengröße 4 filtriert. Das Filtrat wird mit 30 ml Methanol und Et_4NBF_4 versetzt. Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von schwarz-rot nach schwarz. Nach 2-3

Monaten Aufbewahren bei Raumtemperatur kristallisiert $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu\text{-StBu})_{10}][\text{NEt}_4]$ (**30**) aus.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ligandensynthese

4.1.1 Motivation und synthetische Aspekte

Aufgrund der Bedeutung von Nickel-Thiolat-Verbindungen in Metalloenzymen^[31] ist die Chemie der Thiolat- und Sulfid-Thiolat-Komplexe^[41, 59, 60, 76] des zweiwertigen Nickels Gegenstand intensiver Untersuchungen. Im Gegensatz dazu ist die Chemie der Liganden, die zu reduzierten Nickel-Verbindungen führen in der Literatur kaum verankert. Unsere Arbeitsgruppe hat kürzlich gezeigt, dass tertiäre Alkyl-Thiolate wie 2-Methyl-2-propanthiolat in der Lage sind, zweiwertiges Nickel unter milden Bedingungen nicht nur zu reduzieren, sondern auch eine ganze Palette gemischtvalenter mehrkerniger Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe zu stabilisieren.^[57, 61] Die Nickel-Schwefel-Gerüste solcher Käfig-Cluster-Verbindungen zeigen ungewöhnliche planare NiS₃-Einheiten, die sich über Thiolat-Liganden verbrückt teilen, wobei die Sulfid-Liganden im Cluster eingebettet sind. Das hat uns neue Impulse gegeben, tertiäre Thiole zu synthetisieren, um ihre Reaktivität gegenüber zweiwertigem Nickel untersuchen zu können.

Das wichtigste Verfahren zur Synthese von Thiolen ist die Einführung einer SH-Gruppe durch Substitution von Halogenatomen oder Hydroxylgruppen. Diese Transformationen erweisen sich als schwierig, wenn tertiäre Alkohole Alkylgruppen^[77] an den β -Positionen haben, da leicht Alkene eliminiert werden können. *Widmer et al.*^[78] haben tertiäre Thiole aus den entsprechenden Nitroverbindungen, Natriumsulfid und elementarem Schwefel synthetisiert. Allerdings erfordert dieses Verfahren eine aufwendige Aufarbeitung. Auf der anderen Seite ist ein einstufiger Weg zu acyclischen und polycyclischen tertiären Thiolen aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit Thioharnstoff in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure und Eisessig bereits bekannt.^[79] Darüber hinaus können organische Sulfide und tertiäre Thiole aus Thiocarbonylverbindungen und metallorganischen Reagenzien synthetisiert werden.^[80-82]

Die hier aufgeführte Synthese der sterisch anspruchsvollen tertiären Thiole bzw. Thioether aus den entsprechenden Alkoholen sind von der Art der Arylsubstituenten abhängig. Die Alkohole wurden in Eisessig gelöst, mit Schwefelwasserstoff und in Gegenwart von katalytischen Mengen Schwefelsäure bei Raumtemperatur umgesetzt. Die zuvor berichtete Arbeit in diesem Bereich befasst sich mit der direkten Transformationen der Alkohole zu Thiolen.^[83]

Typischerweise werden diese Reaktionen unter drastischen Bedingungen durchgeführt, was im Gegensatz zu den in dieser Arbeit diskutierten milderer Bedingungen steht. Schließlich wird ein Mechanismus mit Beispielen vorgeschlagen um ein tieferes Verständnis für den Umfang, die Grenzen und Möglichkeiten dieser Reaktion zu bekommen.

4.1.2 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpentan-2-thiol (**1**)

Die Herstellung von 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2-thiol (**1**) erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde der Alkohol 2-(4-methoxyphenyl)propan-2-ol (**1a**) durch eine Grignard-Reaktion hergestellt (Abb. 31). Die Ausbeute dieser Reaktion ist stark von Faktoren, wie der Reaktionszeit, der Menge und der Art des Lösungsmittels und der Stöchiometrie abhängig.^[84] Es wurden zwei Äquivalente Methylmagnesium-Iodid für die Umwandlung des Ketons zum tertiären Alkohol verwendet, wobei eine hohe Ausbeute des Alkohols von 87 % erzielt wurde.

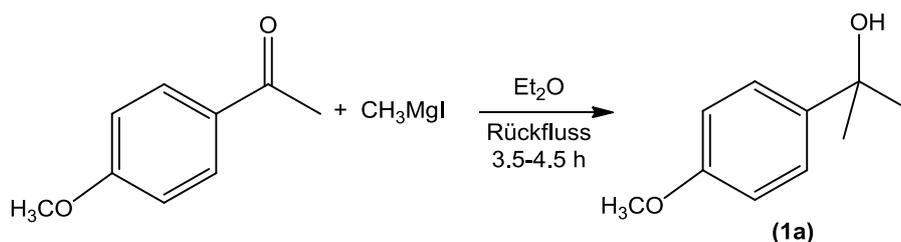


Abbildung 31: Synthese von (**1a**).

Die Bildung von (**1a**) wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett-Signal der OH-Gruppe bei 2.15 ppm. Darüber hinaus zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum keinen Carbonyl-Keto-Peak, was für eine vollständige Umsetzung spricht. Im zweiten Schritt wurde die Lösung von (**1a**) in Eisessig in Gegenwart von H_2S und katalytischen Mengen H_2SO_4 umgesetzt (Abb. 32).

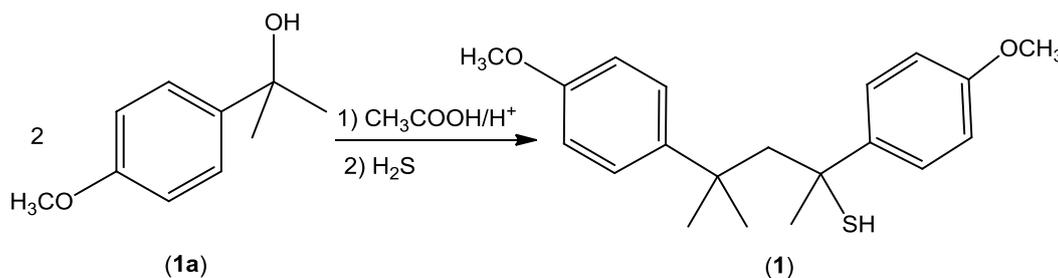


Abbildung 32: Die Umsetzung von (**1a**) zu (**1**).

Die Struktur im Kristall ist in Abbildung 33 dargestellt. EI-Massenspektren von (**1**) zeigen die wichtigsten Fragmente bei 149 m/z ($C_{10}H_{13}O$) aus der Spaltung zwischen C-10 und C-11, sowie 297 m/z ($C_{20}H_{25}O_2$) durch Spaltung zwischen SH und C-1.

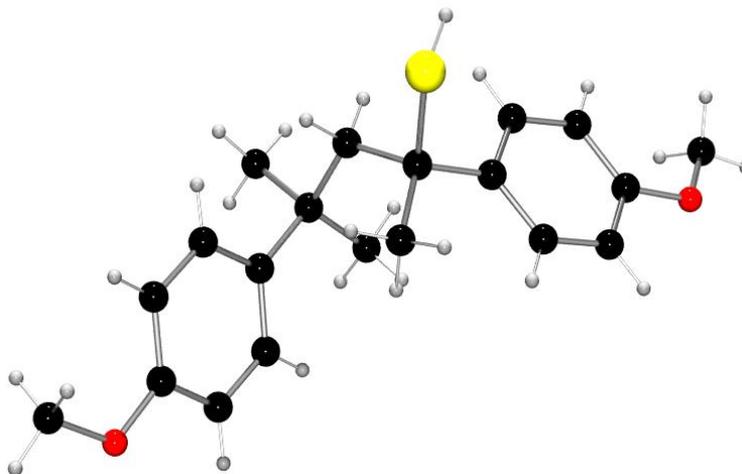


Abbildung 33: Die Struktur des 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2-thiols (**1**).

Die Abbildung 34 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von (**1**). Die schlechte Abgangsgruppe (Hydroxyl-Gruppe) wird während der Reaktion in eine bessere Abgangsgruppe unter Verwendung von katalytischen Mengen Schwefelsäure umgewandelt. Unter diesen Bedingungen wird wahrscheinlich Wasser eliminiert und das Zwischenprodukt (**I1**) entsteht. Das Intermediat (**I1**) wird aufgrund einer Eliminierung des Protons (H^+) zum Olefin (**I2**) führen. Nicht umgesetztes (**I1**) und (**I2**) kombinieren unter C-C-Kupplung und bilden das Carbokation (**I3**). Schließlich greift das Nucleophil H_2S das positiv geladene Kohlenstoffatom an, was letztendlich zum Produkt (**1**) führt.

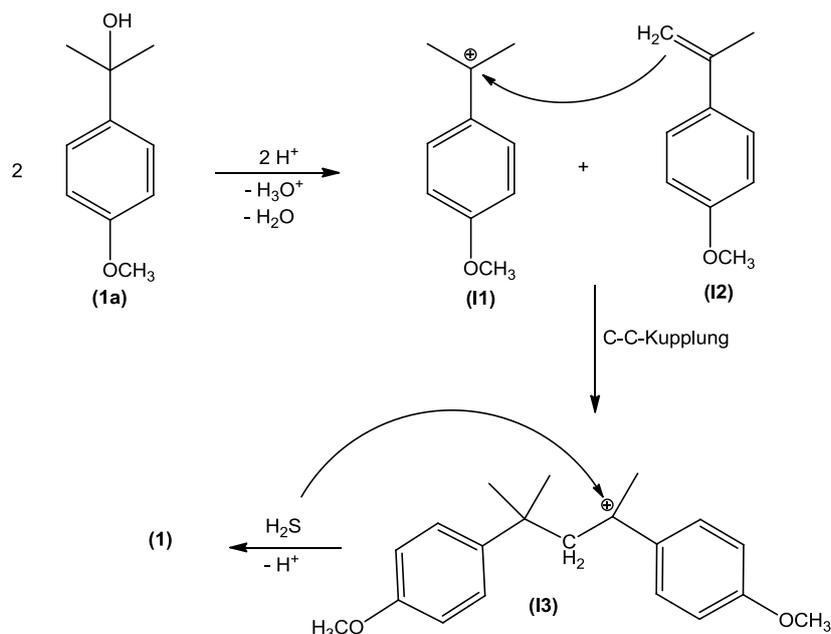


Abbildung 34: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von (1) (I = Intermediat).

4.1.3 Bis(2-phenyl-2-isopropyl)-thioether (2)

Die Synthese des Bis(2-Phenyl-2-isopropyl)-thioethers (2) wurde ebenfalls nach oben beschriebener Strategie durchgeführt, wobei im ersten Schritt 2-Phenylpropan-2-ol (2a) hergestellt wird. Während der Umsetzung von 2-Phenylpropan-2-ol (2a) wurde festgestellt, dass anstelle der C-C-Kupplung eine C-S-Kupplung stattgefunden hat. Die Folge ist, dass das Produkt Bis(2-phenyl-2-propyl)-thioether (2) entstanden ist (Abbildung 35). Die Verbindung (2) wurde durch ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Seine Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 36).

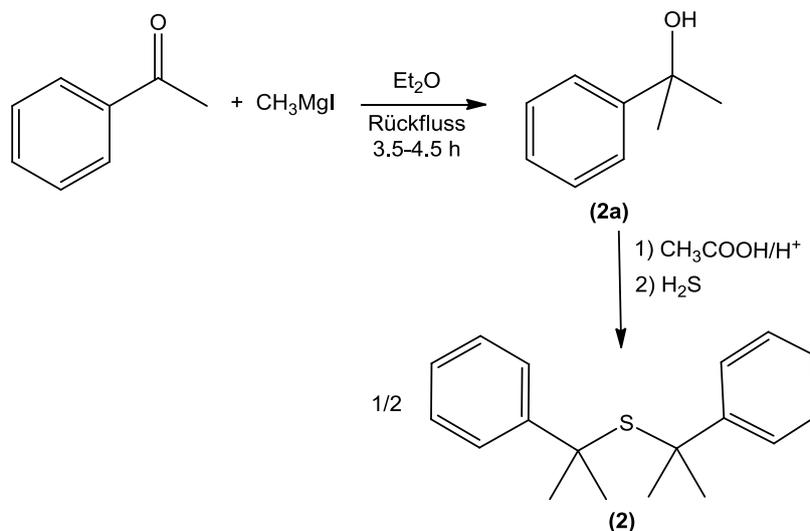


Abbildung 35: Synthese von (2).

Der mögliche Mechanismus für die Bildung von **(2)** ist in Abbildung 37 dargestellt. Der tertiäre Alkohol wird protoniert und durch Eliminierung von Wasser ergibt sich das Zwischenprodukt **(I4)**. Dieses reagiert teilweise mit H_2S und bildet das Thiol **(I5)**, welches anschließend **(I4)** angreift, um den resultierenden Thioether **(2)** bilden zu können.

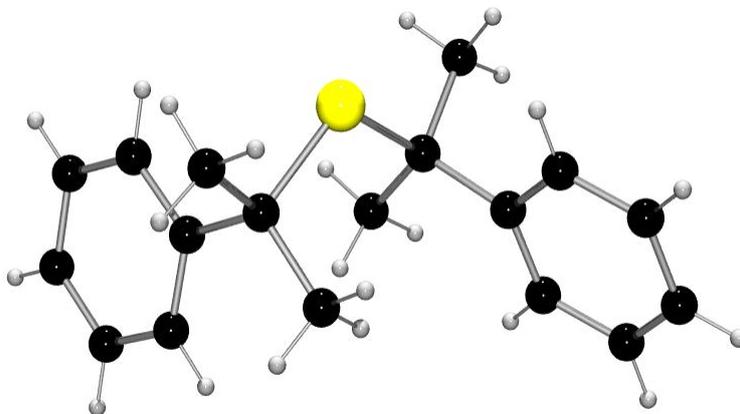


Abbildung 36: Die Struktur von Bis(2-Phenyl-2-isopropyl)-thioethers (**2**).

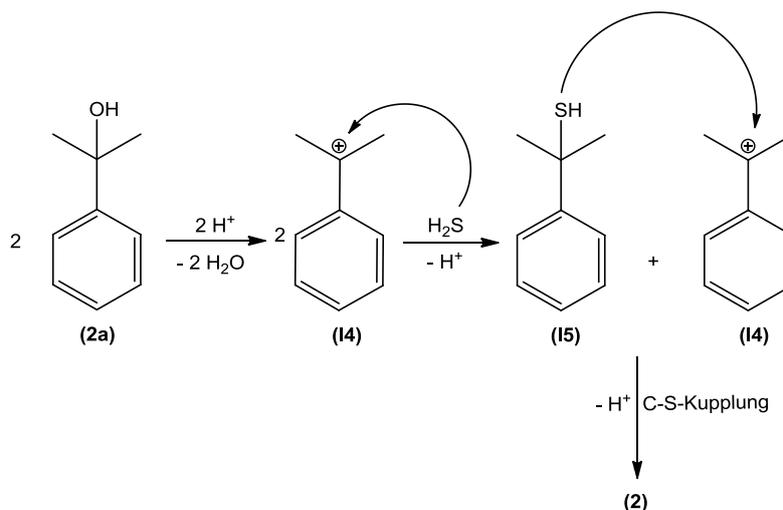


Abbildung 37: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **(2)**. (I = Intermediat).

Die Unterschiede in den beschriebenen Reaktionswegen ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Stabilität der intermediären Carbokationen (Abb. 34 und 37) (**I1**, **I3** und **I4**, **I5**). Das Carbokation (**I1**) des *p*-Methoxy substituierten Phenylrings scheint stabiler zu sein als **I4** und hat daher eine geringere Elektrophilie auf das H_2S .

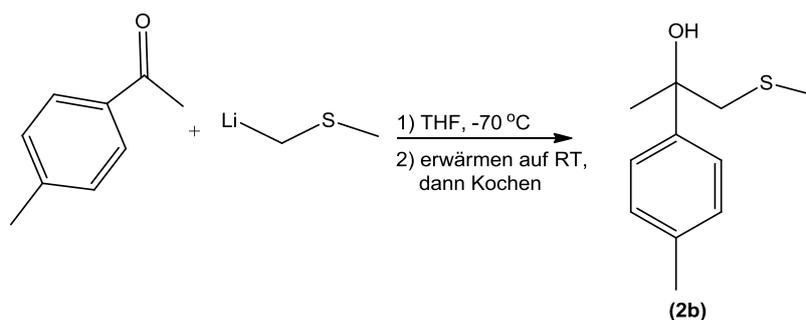


Abbildung 38: Die Darstellung des funktionalisierten Alkohols (2b).

Darüber hinaus wird versucht eine zusätzliche funktionelle Gruppe in die Thiolverbindung einzuführen. Dafür wurde der tertiäre Alkohol (2b) aus 1-(*p*-Tolyl)-ethanon und Methylthiomethylithium synthetisiert (Abb. 38).^[85] Die Verbindung (2b) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben beschrieben (Abb. 32 und 35), umgesetzt. Dabei bildeten sich (2c) und (2d) im Verhältnis 1:1, die durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnten. Die Produktverteilung impliziert, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von H₂S und die Abspaltung eines Protons aus dem intermediären Carbokation (Abb. 39) annähernd gleich schnell sind.

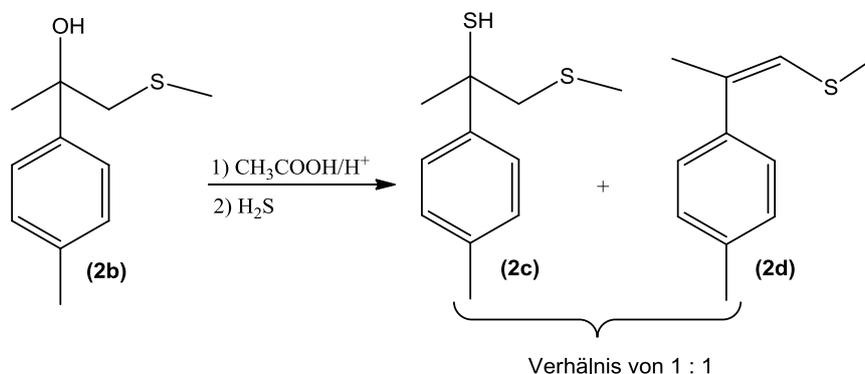


Abbildung 39: Die Umsetzung des funktionalisierten Alkohols (2b).

Schließlich wurde untersucht, ob diese Art der Kupplung auch mit rein aliphatischen tertiären Alkoholen stattfinden kann. Zu diesem Zweck wurde 2-Cyclohexylpropan-2-ol (2e) aus der Reaktion von 2-Cyclohexyl-ethanon mit Methylmagnesium-Iodid hergestellt. Der Alkohol (2e) wurde unter den gleichen Bedingungen wie zuvor beschrieben (Abb. 39) umgesetzt. Allerdings wurde festgestellt, dass (2e) nicht unter diesen Bedingungen umgesetzt werden kann. Die Darstellung des Liganden (3) wurde ebenfalls nach der gleichen Synthesestrategie durchgeführt (Abb. 41).

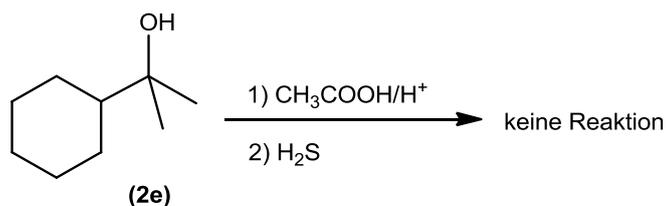


Abbildung 40: Die Umsetzung von (2e).

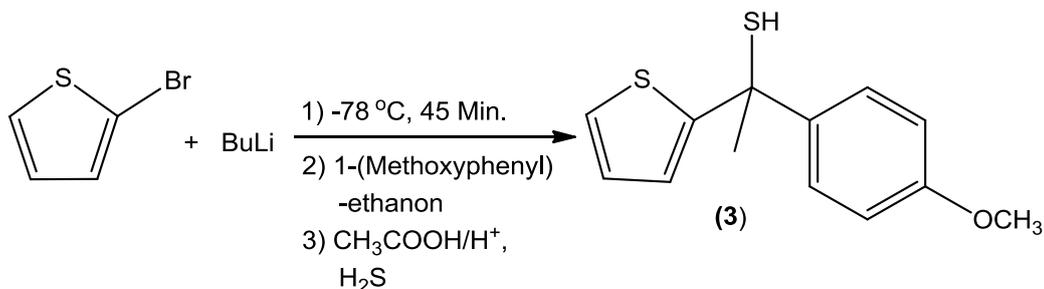
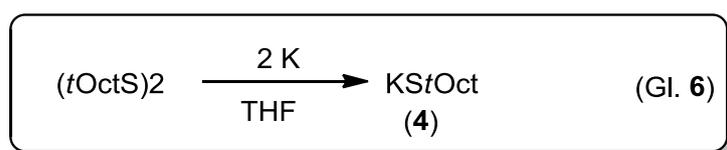


Abbildung 41: Die Darstellung von (3).

4.1.4 Kalium- bzw. Benzyltriphenyl-2,4,4-trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (4), (BzPh₃StOct) (4a)

Die Synthese des Kalium-*tert*-Octanthiolats (KStOct) (4) erfolgte in sehr gute Ausbeute (97%) durch reduktive Spaltung von Di-*tert*-octyldisulfid mit Kalium (Gleichung 6).^{*1} Das Disulfid wird in THF vorgelegt und es wird portionsweise langsam Kalium zugegeben. Die Charakterisierung des Thiolats (4) wurde durch NMR-Spektroskopie durchgeführt und dessen Reinheit durch Elementaranalyse bestätigt.



Die Umsalzung von (4) kann *in situ* durch Benzyltriphenylchlorid in Acetonitril erfolgen (Gleichung 7). Das Benzyltriphenylphosphonium-*tert*-Octanthiolats (4a) wird als gelber Feststoff erhalten werden. Das Thiolat wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 42).

* Der Ligand wird im gesamten Text *tert*-Octanthiolat genannt, da diese Namensgebung auch von den Chemikaliengherstellern verwendet wird. Der korrekte IUPAC Name lautet 2,4,4-Trimethylpentan-2-thiolat.

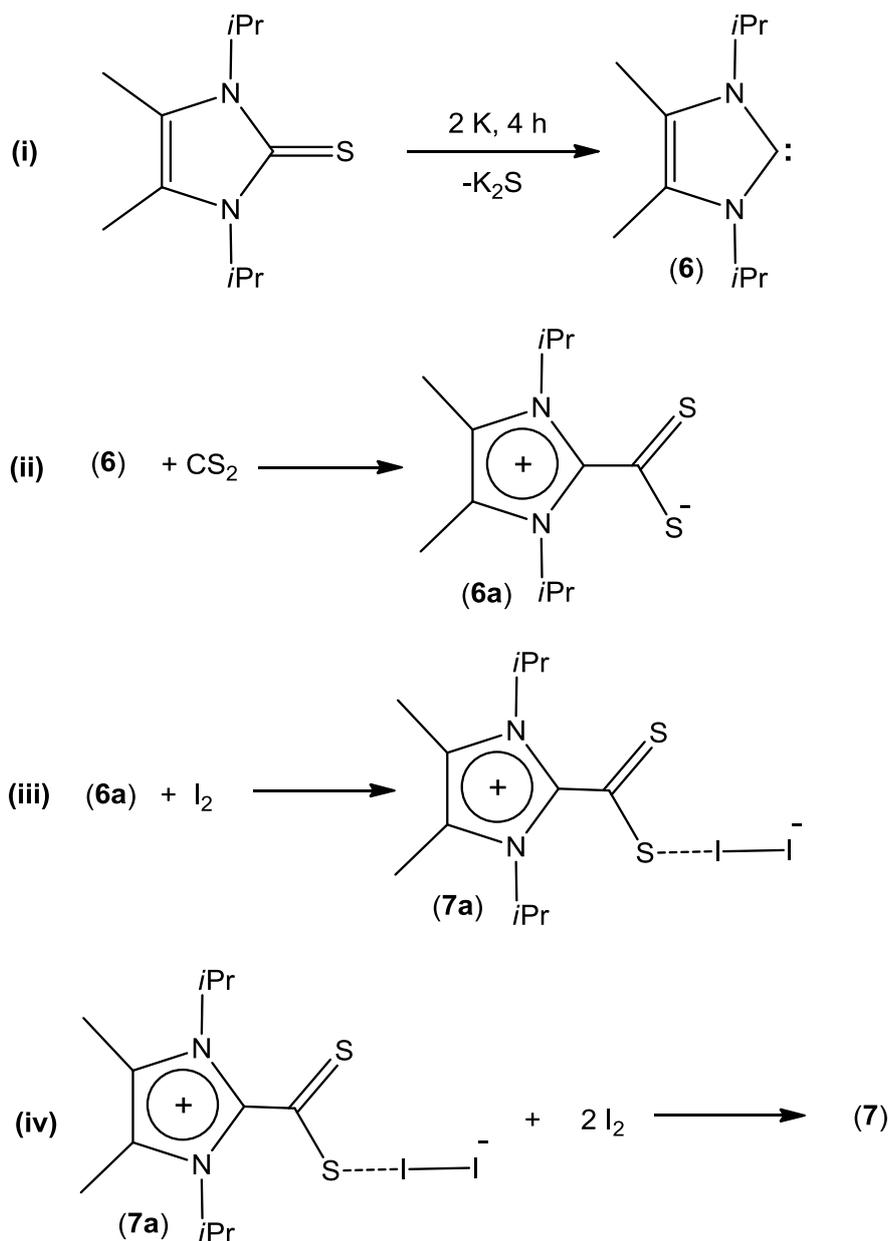


Abbildung 43: Die schrittweise Darstellung von (7).

Die Verbindung $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2]$ (7) ist im Gegensatz zum Literatur beschriebenen Liganden $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$, hier in der monoklinen Elementarzelle $\text{P}2_1/n$ auskristallisiert worden, welcher im Kristall einerseits keine THF-Moleküle enthält und andererseits ist ein CS_2 -Fragment gegen ein anderes CS_2 -Fragment um 77.66° gedreht (Abb. 44) und nicht koplanar wie im Literaturkomplex $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$ beschrieben. Man beobachtet in (7) eine Verkürzung in den Bindungsabständen von C2-C1- und C1-S1. Sie betragen 1.477 \AA und 1.774 \AA , wobei diese Abstände in $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$ bei 1.508 \AA und 1.781 \AA liegen. Die C1-S2-, und S1-S3-Bindungsabstände in (7) liegen bei 1.615 \AA und

2.034 Å im Vergleich zu $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$, wo diese Bindungsabstände entsprechend 1.587 Å und 2.024 Å betragen.

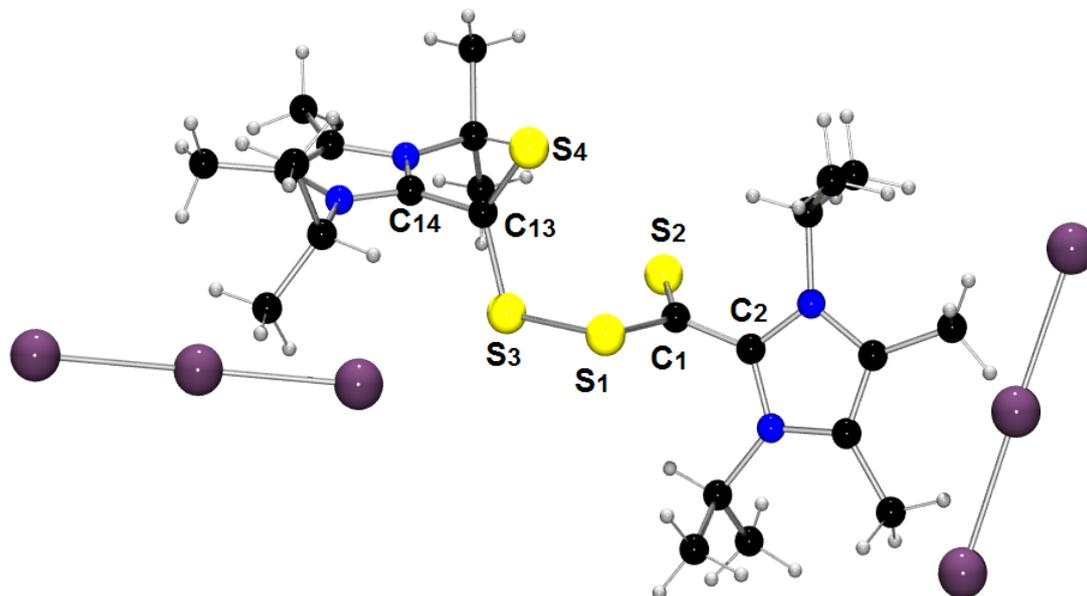


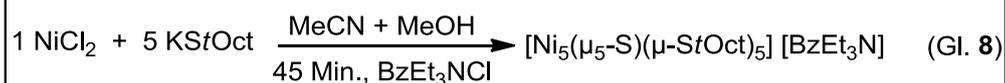
Abbildung 44: Die Struktur der Verbindung $[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4][(\text{I}_3)_2]$ (7).

Niedervalente Nickel-Komplexe mit reiner Schwefel-Ligandensphären

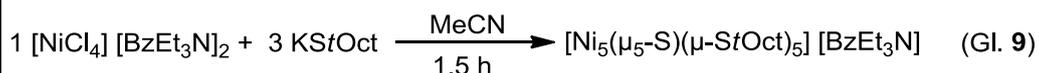
4.2 Der fünfkernige Nickel-Komplex (23)

4.2.1 Synthetische Aspekte

Die Synthese des fünfkernigen Komplexes $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**23**) kann in trockenem Lösungsmittel unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe des *tert*-Octanliganden und des Nickelsalzes erzielt werden. Man legt die Lösung von KStOct (12.7 mmol) in einer Mischung aus MeCN und MeOH (30+3 mL) vor und setzt diese mit Ni(II)bromid (2.65 mmol) um (Gleichung. 8). Die Reaktionslösung wird für 45 Minuten gerührt, wonach die rot-braune Reaktionslösung abfiltriert und mit Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt wird, wodurch sie dann bei -32°C auskristallisiert werden kann. Es ist hier hervorhebenswert, dass die Liganden im 5:1 Überschuss bezogen auf Nickel eingesetzt werden.



Der Komplex (**23**) kann auch nach Gleichung 9 in guter Ausbeute (36%) synthetisiert werden. Die grüne Lösung von Bis(benzyltriethylammonium)-tetrachloronickelat(II), gelöst in Acetonitril, wird vorgelegt und dann mit 3 Äquivalenten Kalium-*tert*-Octanthiolat umgesetzt. Die rote Reaktionslösung wird abfiltriert und bei tiefer Temperatur (-32°C) umkristallisiert. Ferner ist es klar, dass die Synthese des fünfkernigen Komplexes mit dem *tert*-Octanthiolatliganden nicht nur unter Verwendung polarer aprotischer Lösungsmittel, sondern auch mit Gemischen aus polaren aprotischen und polaren protischen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann.



Interessanterweise kann die Synthese des Typs (**23a**) durch Versetzen des isolierten zweiwertigen dinuklearen Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**18**) mit BzEt_3NCl durchgeführt werden (Vgl. Abschn. 4.12). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass eine

sukzessive Kondensationsreaktion stattgefunden hat, was eine Bestätigung der vorherigen Beobachtung ist.^[69]

4.2.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**23**) kristallisiert aus Acetonitril in der triklinen Raumgruppe P-1 mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 13.750(2)$, $b = 14.610(3)$ und $c = 17.620(3)$ Å sowie $\alpha = 105.816(4)$, $\beta = 97.022(4)$ und $\gamma = 103.718(4)^\circ$ bestimmt. Die endgültige Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0473$, $wR2 = 0.1099$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.1 entnommen werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristalle von (**23**) enthalten ein diskretes Anion der Zusammensetzung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5]^-$ (**23a**, Abb. 45) mit einer fünfzähligen idealisierten C_{5v} -Symmetrie. Das niedervalente fünfkernige Komplex-Anion kristallisiert mit dem Benzyltriethylammonium-Kation $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ als Gegenion.

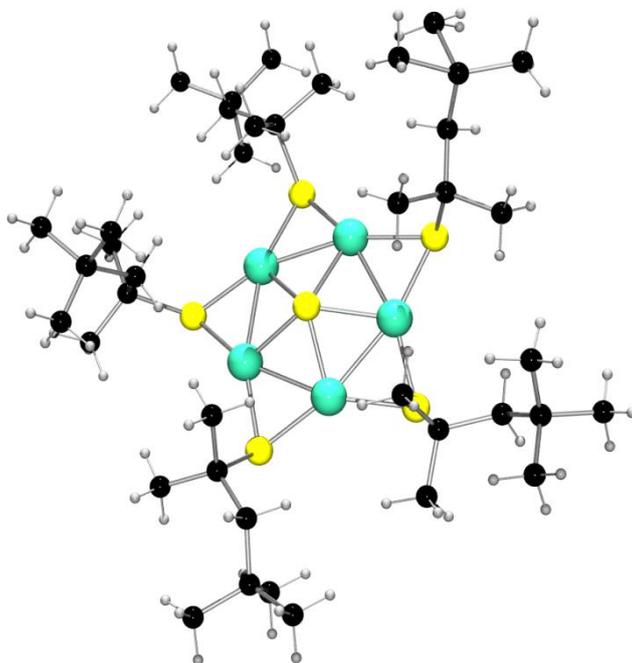


Abbildung 45: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5]^-$ (**23a**).

Das Komplexanion $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5]^-$ (**23a**) enthält ein Ni_5S_6 -Gerüst (Abb. 46a). Die fünf Nickelatome der Verbindung belegen die Ecken eines regelmäßigen Fünfecks. Das Fünfeck

schließt einen μ_5 -verbrückenden Sulfidliganden so ein, dass sich daraus eine flache fünfseitige Pyramide bildet. Jede einzelne Kante des Ni-Fünfecks ist symmetrisch durch jeweils Thiolatschwefelliganden so verbrückt, dass jedes Nickelatom annähernd eine trigonal-planare Koordinationsumgebung hat (1 x μ_5 -S_{Sulfid}, 2 x S_{Thiolat}).

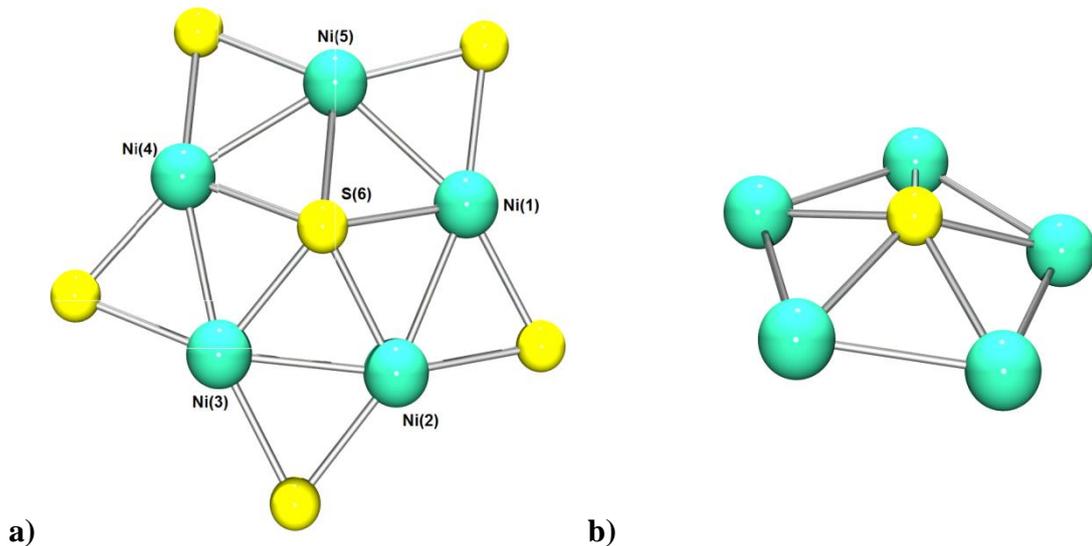


Abbildung 46: Ansicht von a) Ni₅S₆-Gerüst und b) Ni₅S-Einheit.

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

Bindungsabstände			
Ni- μ_5 -S _{Sulfid} [Å]		Ni-Ni [Å]	
Ni(1)- μ_5 -S	2.171(3)	Ni(1)-Ni(2)	2.421(3)
Ni(2)- μ_5 -S	2.170(7)	Ni(2)-Ni(3)	2.431(2)
Ni(3)- μ_5 -S	2.169(6)	Ni(3)-Ni(4)	2.418(2)
Ni(4)- μ_5 -S	2.163(3)	Ni(4)-Ni(5)	2.426(3)
Ni(5)- μ_5 -S	2.175(2)	Ni(5)-Ni(1)	2.403(2)
Mittelwert	2.170	Mittelwert	2.420

Die Ni- μ_5 -S_{Sulfid}-Abstände liegen in (23a) zwischen 2.163 Å und 2.175 Å, wobei der mittlere Ni- μ_5 -S_{Sulfid}-Abstand 2.170 Å beträgt. Im Vergleich dazu ist der mittlere Ni- μ_2 -S_{Thiolat}-Abstand (2.163 Å) kürzer. Die mittleren Ni-Ni-Abstände entlang der Kanten des Fünfecks betragen

2.420 Å (Tabelle 4), was in Übereinstimmung mit einem Elektronen-delokalisierten System, auf Metall-Metall-Bindungen hindeutet. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in diesem niedervalenten Clusterkomplex beträgt +1.2, was formal auf ein Ni(II)- und vier Ni(I)-Atome zurückzuführen ist. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 4 und 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Ni- μ_5 -S-Ni und $(\mu_2\text{-S})_2$ -Ni Bindungswinkel.

Bindungswinkel [°]			
Ni- μ_5 -S-Ni		$(\mu_2\text{-S})_2$ -Ni	
Ni(2)-S(6)-Ni(1)	67.70(3)	S(5)-Ni(1)-S(1)	137.51(4)
Ni(3)-S(6)-Ni(2)	67.91(3)	S(3)-Ni(3)-S(2)	137.49(4)
Ni(4)-S(6)-Ni(3)	68.19(3)	S(2)-Ni(2)-S(1)	137.99(4)
Ni(4)-S(6)-Ni(5)	67.77(3)	S(3)-Ni(4)-S(4)	138.15(4)
Ni(1)-S(6)-Ni(5)	67.92(3)	S(5)-Ni(5)-S(4)	138.93(4)
Mittelwert	67.90	Mittelwert	138.01

Der mittlere Ni- μ_5 -S-Ni Winkel beträgt 67.9° und ist eher spitz. Die fünf *tert*-Octylreste der verbrückenden Thiolatschwefelatome stehen axial in Richtung der Pyramidenspitze (Abb. 47). Im Vergleich dazu beträgt der mittlere $(\mu_2\text{-S})_2$ -Ni-Winkel, welcher stark aufgeweitet ist, 138.0°.

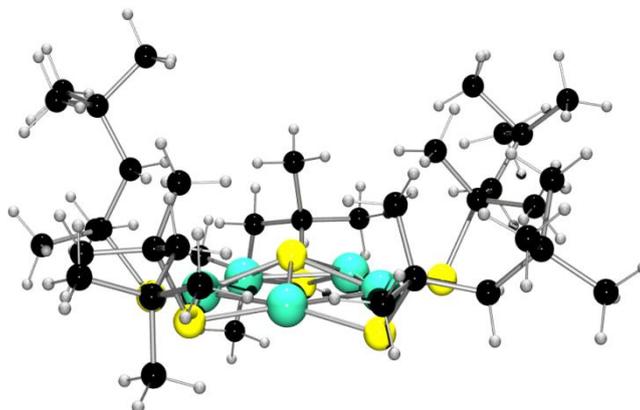


Abbildung 47: Ansicht der Struktur (23a) aus einer anderen Perspektive.

Das Komplexanion $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5]^-$ (23a) bildet bezüglich seines μ_5 -verbrückenden Schwefel-Liganden einen interessanten Clusterkomplex. Dieser Komplex ist eine Erweiterung

des früheren fünfkernigen Komplexes, der im Jahre 1996 von A. Müller aus einer unübersichtlichen Reaktion erstmalig erhalten wurde. Dabei kamen Na*S*tBu, NiCl₂ und PPh₄Br als Ausgangsverbindungen in Frage. Interessanterweise kann die Synthese des fünfkernigen Komplexes durch Versetzen des vorher isolierten zweikernigen Komplexes [Ni₂(*S*tBu)₆Na₂(MeCN)₄] mit PPh₄Br erzielt werden.

4.2.3 Das UV/Vis-Spektrum

Die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften eines Komplex sind von der Geometrie sowie der Art der koordinierenden Liganden abhängig.^[94] Meistens sind die Übergänge, die von niedriger zu hoher Energie zuzuordnen sind, entsprechend des Ligandenfeldes (d-d-Übergänge), S(π) \rightarrow Ni-, S(σ) \rightarrow Ni-LMCT Charge Transfer Übergänge.^[95] Außerdem können die Übergänge der 3d Metall-Komplexe auch anhand der Intensität der Banden (ϵ_{\max}) zugeordnet werden.^[96] Die Positionen der CT-Banden korrelieren mit der inneren Koordinationssphären-Stereochemie eines Komplexes.^[97]

Es gibt wenige Literaturstellen, in denen mehrkernige Nickel-Thiolat-Komplexe spektroskopisch untersucht wurden. Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung (Et₄N)[Ni₂-(S₂-o-xyl)₃] wird die Bande bei 486 nm (3760 M⁻¹ cm⁻¹) einem S \rightarrow Ni-CT-Übergang zugeordnet.^[98] Ebenfalls kann mittels DFT-Rechnungen in einigen Nickel-Thiolat-Komplexen die Zuordnung der Banden erfolgen.^[99, 100]

Das Elektronenspektrum von (23), das im Bereich von 200 bis 900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 48 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Das Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden, wobei man im hohen Energiebereich einen Anstieg des Extinktionskoeffizienten beobachten kann. Bei 263 nm ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zeigt das Elektronenspektrum eine Schulter und eine Bande bei 396 nm ($\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Beide Absorptionen sind vermutlich LMCT-Übergängen zuzuordnen.^[46a, 95, 97, 101-104]

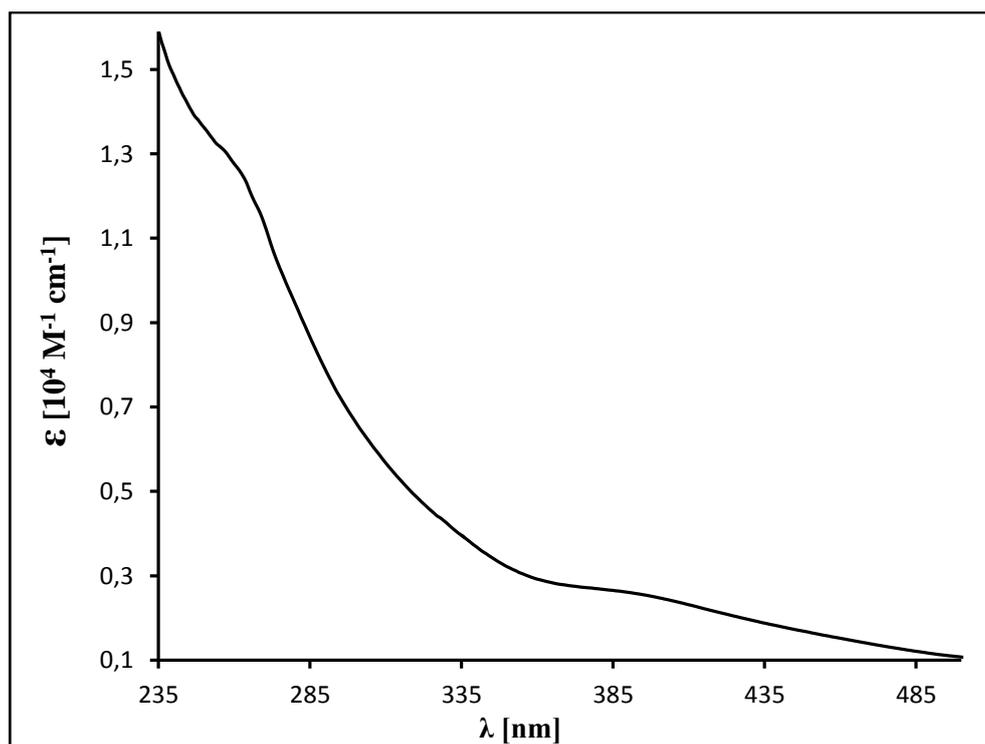
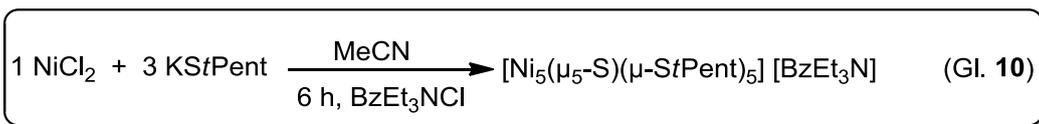


Abbildung 48: Das UV/Vis-Spektrum von (23) in MeCN.

4.3 Der fünfkernige Nickel-Komplex (24)

4.3.1 Synthetische Aspekte

Die Synthese der Verbindung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**24**) erfolgte auf ähnliche Weise wie in 4.2.1. Hier wird das Natrium-*tert*-pentanthiolat**² in Acetonitril suspendiert und mit NiCl_2 versetzt (Gleichung 10). Die Reaktionslösung färbt sich sofort braun und wird bis zum vollständigen Ablauf der Reaktion weitere 6 h gerührt. Nach der Filtration wird die Lösung mit Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt. Der Komplex (**24**) lässt sich bei tiefer Temperatur ($-32\text{ }^\circ\text{C}$) nach drei Wochen in Form von viereckigen schwarzen Kristallen auskristallisieren.



** Der Ligand wird im gesamten Text *tert*-Pentanthiolat genannt, da diese Namensgebung auch von den Chemikalienherstellern verwendet wird. Der korrekte IUPAC Name lautet Natrium-2-methylbutan-2-thiolat.

4.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$, (**24**) kristallisiert aus Acetonitril in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.314(7)$, $b = 13.937(9)$ und $c = 15.577(9)$ Å, sowie $\alpha = 89.997(9)$, $\beta = 83.729(12)$ und $\gamma = 78.781(12)^\circ$ bestimmt. Die endgültige Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0943$, $wR2 = 0.2292$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.2 entnommen werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur im Kristall von (**24**) besteht aus einem Anion der Zusammensetzung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5]^-$ und dem Benzyltriethylammonium-Kation $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$. Die Kristallstruktur des Anions (**24a**), die eine fünfzählige Achse hat, ist in Abbildung 49 dargestellt.

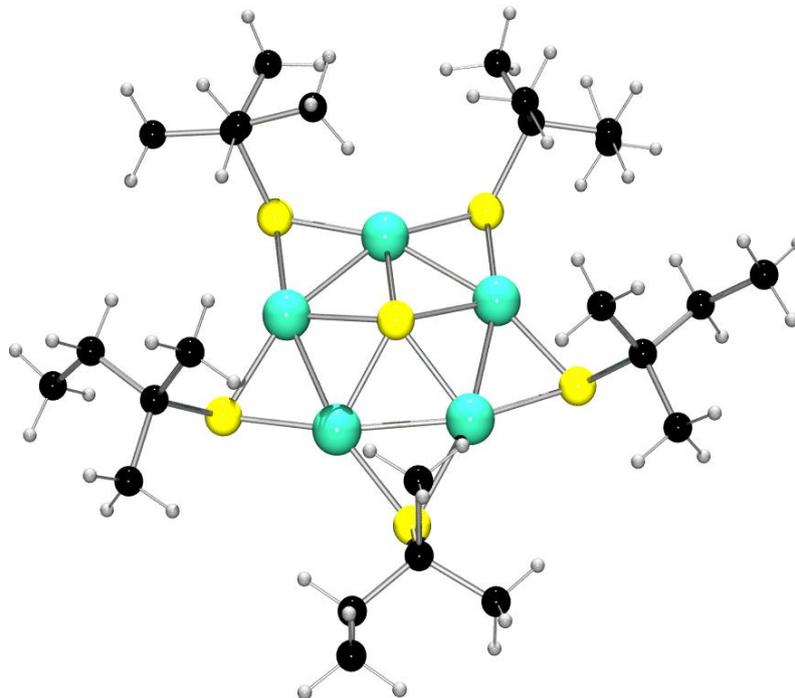


Abbildung 49: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5]^-$ (**24a**).

Das Komplexanion $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StPent})_5]^-$ (**24a**) besteht aus einem Ni_5S_6 -Gerüst (Abb. 50a). Die fünf Nickelatome der Verbindung bilden die Ecken eines regelmäßigen Fünfecks. Der μ_5 -

verbrückende Sulfid-Ligand koordiniert die fünf Nickelatome so, dass sich daraus eine flache fünfseitige Pyramide bildet. Jede einzelne Kante des Ni-Fünfecks ist symmetrisch durch jeweils Thiolatschwefelliganden verbrückt. Daher ist jedes Nickelatom trigonal-planar von drei Schwefelliganden umgeben.

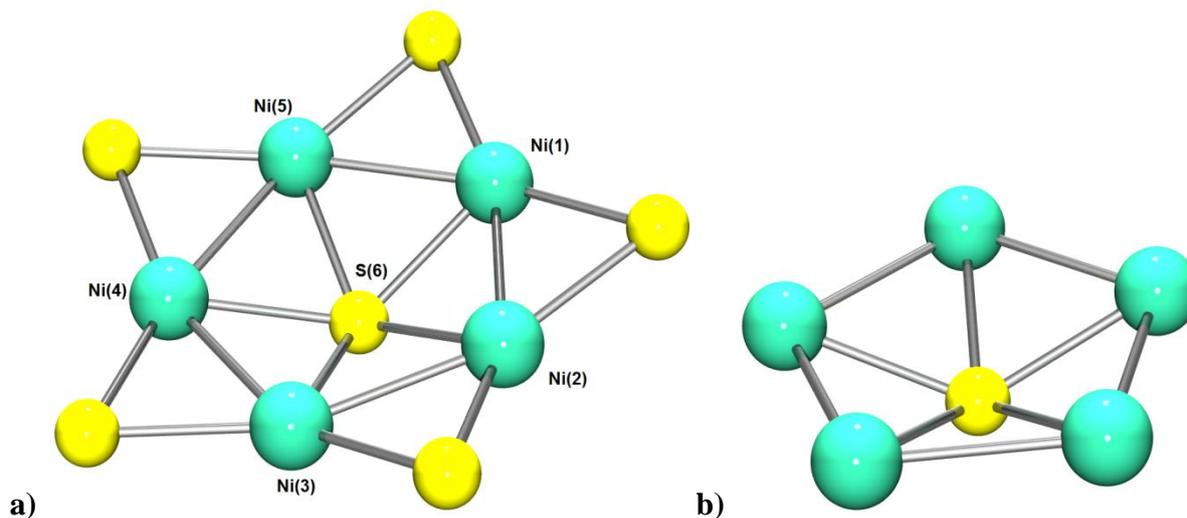


Abbildung 50: Ansicht von a) Ni_5S_6 -Gerüst und b) Ni_5S -Einheit.

Tabelle 6: $\text{Ni}-\mu_5\text{-S}$ -Abstände und Ni-Ni Abstände.

Bindungsabstände			
$\text{Ni}-\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}$ [Å]		Ni-Ni [Å]	
$\text{Ni}(1)-\mu_5\text{-S}$	2.163(3)	$\text{Ni}(1)-\text{Ni}(2)$	2.415(2)
$\text{Ni}(2)-\mu_5\text{-S}$	2.163(3)	$\text{Ni}(2)-\text{Ni}(3)$	2.417(2)
$\text{Ni}(3)-\mu_5\text{-S}$	2.160(3)	$\text{Ni}(3)-\text{Ni}(4)$	2.429(2)
$\text{Ni}(4)-\mu_5\text{-S}$	2.167(3)	$\text{Ni}(4)-\text{Ni}(5)$	2.403(2)
$\text{Ni}(5)-\mu_5\text{-S}$	2.176(3)	$\text{Ni}(5)-\text{Ni}(1)$	2.416(2)
Mittelwert	2.166	Mittelwert	2.416

Der mittlere $\text{Ni}-\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}$ -Abstand in (24) beträgt 2.166 Å (Tab. 6) und ist vergleichbar mit dem Abstand im Komplex $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (15) mit 2.168 Å. Diese Bindungslänge ist geringfügig kürzer im Vergleich zu $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}t\text{Bu})_5][\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{MeCN}$ (13) und $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Oct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (23), deren $\text{Ni}-\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}$ -Bindungsabstände entsprechend 2.179

und 2.170 Å betragen. Der mittlere Ni- μ_2 -S_{Thiolat}-Abstand aller drei fünfkernigen Komplexe (**13**), (**15**) und (**23**) ist mit 2.163 Å länger als in (**24**) mit einem Abstand von 2.155 Å. Die mittleren Ni-Ni-Abstände im Komplex (**24**) betragen 2.416 Å (Tabelle 7), was etwas kürzer ist im Vergleich zu (**13**), [Ni₅S(SSi*t*Bu₃)₅] (**14**) (2.428 Å) und (**15**) (2.475 Å).

Tabelle 7: Ni- μ_5 -S-Ni und (μ_2 -S)₂-Ni Bindungswinkel.

Bindungswinkel [°]			
Ni- μ_5 -S-Ni		(μ_2 -S) ₂ -Ni	
Ni(2)-S(6)-Ni(1)	67.76(9)	S(5)-Ni(1)-S(1)	136.72(1)
Ni(3)-S(6)-Ni(2)	67.88(8)	S(3)-Ni(3)-S(2)	137.28(1)
Ni(4)-S(6)-Ni(3)	68.29(9)	S(2)-Ni(2)-S(1)	138.04(1)
Ni(4)-S(6)-Ni(5)	67.18(9)	S(3)-Ni(4)-S(4)	137.29(1)
Ni(1)-S(6)-Ni(5)	67.68(9)	S(5)-Ni(5)-S(4)	135.78(1)
Mittelwert	67.76(7)	Mittelwert	137.22(3)

Abbildung 51 zeigt die Struktur von (**24**) senkrecht zur fünfzähligen Achse, wobei die fünf *tert*-Pentylreste der verbrückenden Thiolatschwefelatome in Richtung der Pyramidenspitze stehen. Die Ni- μ_5 -S-Ni-Winkel betragen im Mittel 67.7° und sind kleiner im Vergleich zu den mittleren (μ_2 -S)₂-Ni-Winkeln mit 137.2°. Der mittlere S-Ni-S-Winkel von 124.2° deutet darauf hin, dass Nickel eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsumgebung hat.

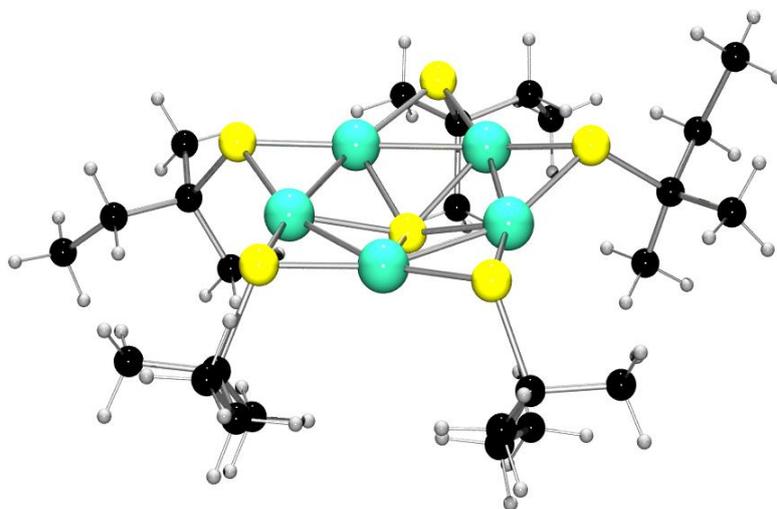


Abbildung 51: Ansicht der Struktur (**24a**) aus einer anderen Perspektive.

Das fünfkernige Komplex-Anion des Typs $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-SR})_5]^{-/0}$ [$\text{R} = t\text{Bu}$ (**13**), (**15**), $t\text{Oct}$ (**23**) $t\text{Pent}$ (**24**) und $\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**14**)] ist interessant bezüglich der Ni_5S -Pyramideneinheit. Ein vergleichbares Ni_5Se -Pyramidenfragment ist in dem $[\text{Ni}_{34}\text{Se}(\text{PPh}_3)_{10}]^-$ und dem $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ -Cluster realisiert worden. Eine Übersicht der Bindungsabstände und Bindungswinkel ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8a: Übersicht der Ni-Ni-, Ni- μ_2 -S-, und Ni- μ_5 -S-Abstände in verschiedenen anionischen fünfkernigen Komplexen.

Komplex	Ni-Ni- Abstände [Å] *	Ni- μ -S- Abstände [Å] *	Ni- μ_5 -S- Abstände [Å] *
$[\text{Ni}_5\text{S}(\text{Si}t\text{Bu})_5][\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4]$ (13)	2.428	2.163	2.179
$[\text{Ni}_5\text{S}(\text{Si}t\text{Bu})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (15)	2.420	2.163	2.168
$[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-Si}t\text{Oct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (23)	2.420	2.163	2.170
$[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-Si}t\text{Pent})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (24)	2.416	2.155	2.166

Tabelle 8b: Übersicht der Ni-Ni-, Ni- μ_2 -S-, und Ni- μ_5 -S-Abstände der neutrale fünfkernige Komplex.

$[\text{Ni}_5\text{S}(\text{SSi}t\text{Bu}_3)_5]$ (14)	2.475	2.181	2.191
---	-------	-------	-------

*gemittelt

4.2.3 Das UV/Vis-Spektrum

Das Elektronenspektrum von (**24**), das im Bereich von 200 bis 900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 52 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Es zeigt sich im UV/Vis-Spektrum des (**24**) eine Absorptionsbande bei 387 nm ($\epsilon = 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die vermutlich auf LMCT-Übergänge zurückzuführen ist.^[94-104]

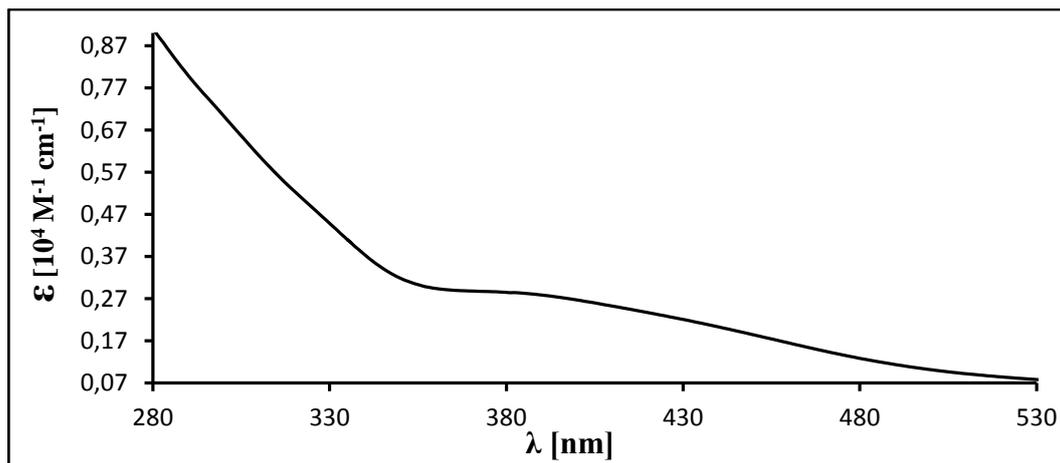


Abbildung 52: Das UV/Vis-Spektrum von (24) in MeCN.

4.3.4 Elektrochemische Untersuchung

In Abbildung 53 ist das Cyclovoltammogramm von **24** in Acetonitril dargestellt. Es sind zwei irreversible Oxidationsprozesse bei -550 mV und -1643 mV, sowie zwei irreversible Oxidationreaktionen bei $E_{1/2} = -482$ und -750 mV zu erkennen. Es wird vermutlich dabei eine Änderung in der Struktur bzw. Zerstörung des Clusters erfolgen.

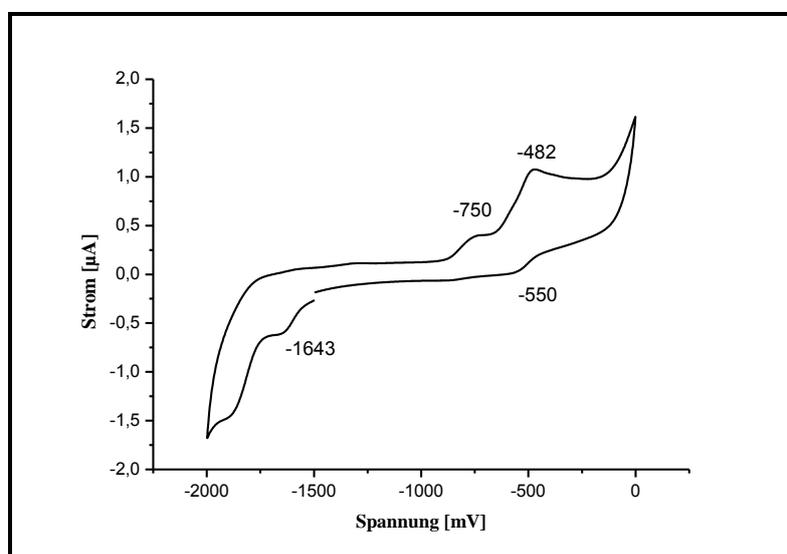


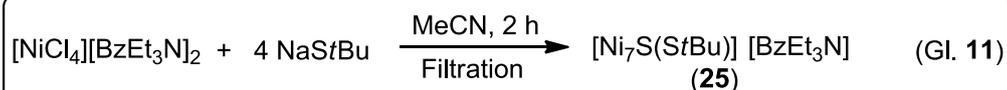
Abbildung 53: Cyclovoltammogramm von (24) in MeCN.

4.4 Siebenkernige Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe

4.4.1 Synthetische Aspekte

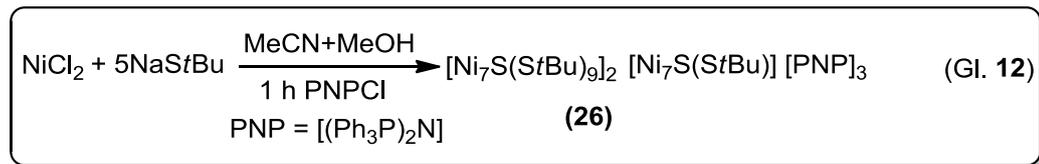
Durch die Verwendung des jeweiligen Nickelsalzes, die Reihenfolge der Zugabe und die Wahl des Lösungsmittels lässt sich die Reaktion dahingehend steuern, dass entweder der $[\text{Ni}_7(\mu_7-$

S)(μ -*S*tBu)₈][BzEt₃N] (**25**) oder der [Ni₇(μ ₇-S)(μ -*S*tBu)₉]₂[Ni₇(μ ₇-S)(μ -*S*tBu)₈]³⁻ (**26**) entsteht. Die Synthese des Ni-Clusters [Ni₇(μ ₇-S)(μ -*S*tBu)₈]⁻ (**25a**) erfolgt in Acetonitril in sehr guter Ausbeute (49%). Bis(benzyltriethylammonium)-tetrachloronickelat(II) gelöst in Acetonitril wird vorgelegt und dann mit 4 äquivalenten Natrium-*tert*-Butanthiolat umgesetzt (Gleichung 11). Die rote Reaktionslösung wird abfiltriert und bei tiefer Temperatur (-32°C) umkristallisiert.



Im Gegensatz dazu wird der Cluster-Komplex [Ni₇(μ ₇-S)(μ -*S*tBu)₉]₂[Ni₇(μ ₇-S)(μ -*S*tBu)₈]³⁻ (**26**) aus einem Lösungsmittelgemisch (MeCN:MeOH, 99:1) hergestellt. Hier wird die Thiolat-Lösung vorgelegt und mit NiCl₂ umgesetzt (Gleichung 12). Die Metallgerüste der Komplex-Anionen (**26a**) und (**25a**) können als Metallo-Nortricyclen-Käfigstruktur (Abb. 54) bzw. als Metall-Analogon des Norbornans beschrieben werden (Abb. 55).

Da die Strukturdiskussion des Komplexes (**25**) und (**26**) Gegenstand der Dissertation von *M. Özer*⁶⁷ gewesen ist, wird hiermit auf diese Arbeit verwiesen, jedoch wurden Charakterisierungen durch UV/Vis-Spektroskopie, Cylovoltammetrie und DFT-Rechnungen sowie die Massenspektrometrie von (**26**) durchgeführt.



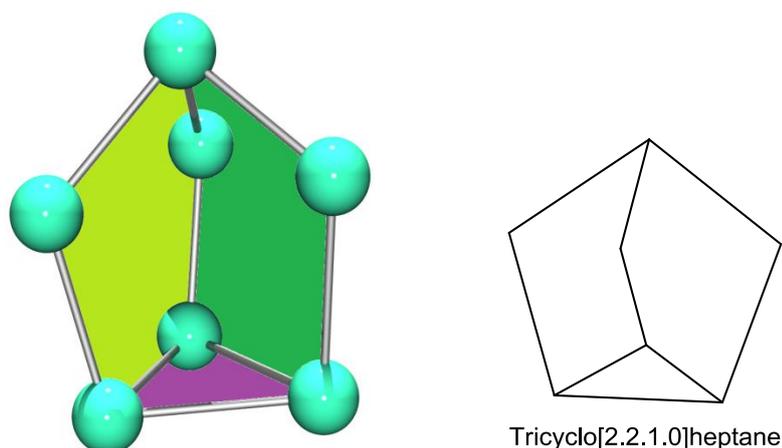


Abbildung 54: Das Ni₇-Gerüst, ein Metall-Analogon des Notricyclens.

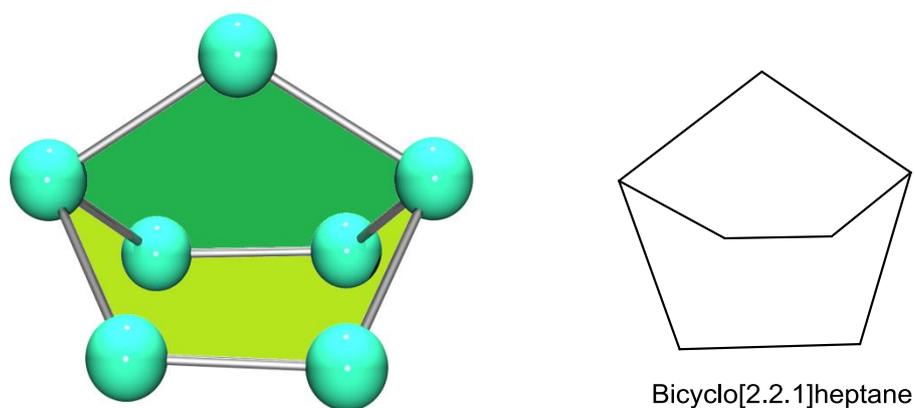


Abbildung 55: Das Ni₇-Gerüst, ein Metall-Analogon des Norbornans.

4.4.2 Das UV/Vis-Spektrum von [Ni₇(μ₇-S)(μ-StBu)₈][BzEt₃N] (**25**)

Die Elektronenspektren von [Ni₇(μ₇-S)(μ-StBu)₈][BzEt₃N] (**25**), die in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurden, sind in Abbildung 56 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Das Elektronenspektrum zeigt eine Schulter mit einem Maximum bei 272 nm ($\epsilon = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine Absorptionsbande bei 397 nm ($\epsilon = 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die beiden Absorptionen können aufgrund der schwachen Ausprägung und den niedrigen Extinktionskoeffizienten vermutlich auf d-d-Übergängen zugeordnet werden.^[94-104]

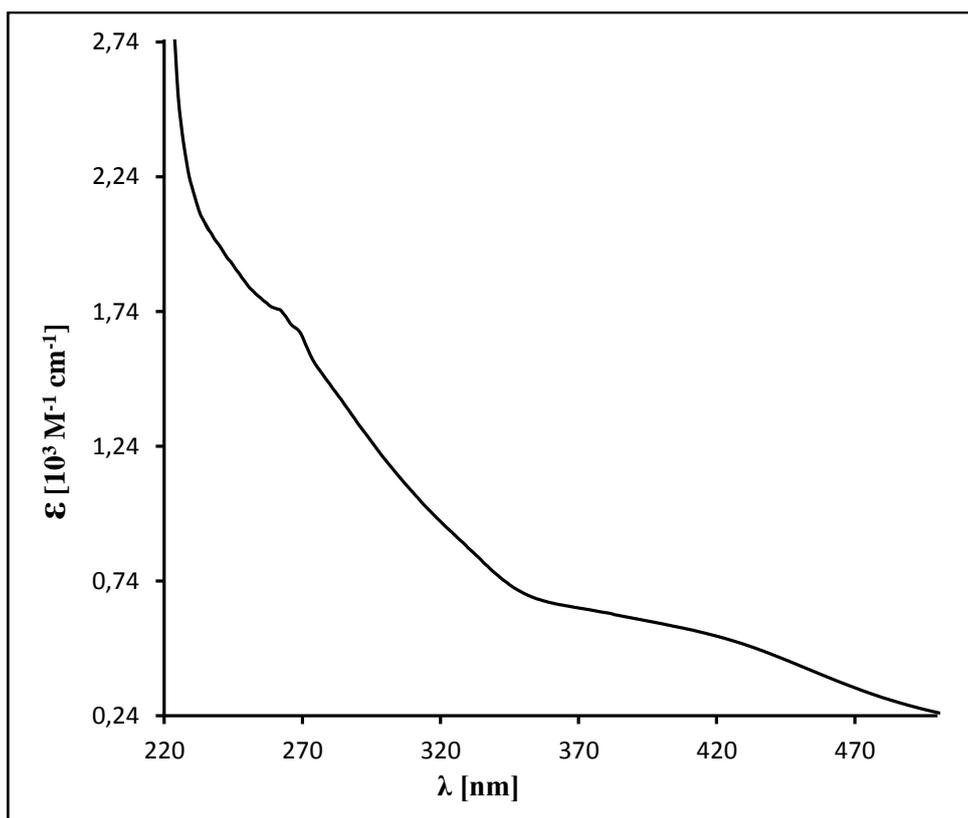


Abbildung 56: Das UV/Vis-Spektrum von (25).

4.4.3 Elektrochemische Untersuchung von (25)

In Abbildung 57 (a, b) sind die Cyclovoltammogramme von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_8][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (25) in Acetonitril (0.1 mol/l Bu_4NPF_6) im Bereich von 1600 mV bis -2500 mV dargestellt. Es gibt im positiven Potentialbereich (a) zwei irreversible Oxidationsprozesse bei 480 mV und 1095 mV (gegen Ag/Ag^+ , Abb. 57a). Die irreversible Oxidationsreaktionen lassen sich wahrscheinlich auf die Oxidation des *tert*-Butanthiolats zum Disulfid zurückführen. Im negativen Potentialbereich (b) sind zwei irreversible Übergänge bei -380 mV und -1850 mV zu erkennen (Ag/Ag^+ , Abb. 57b).

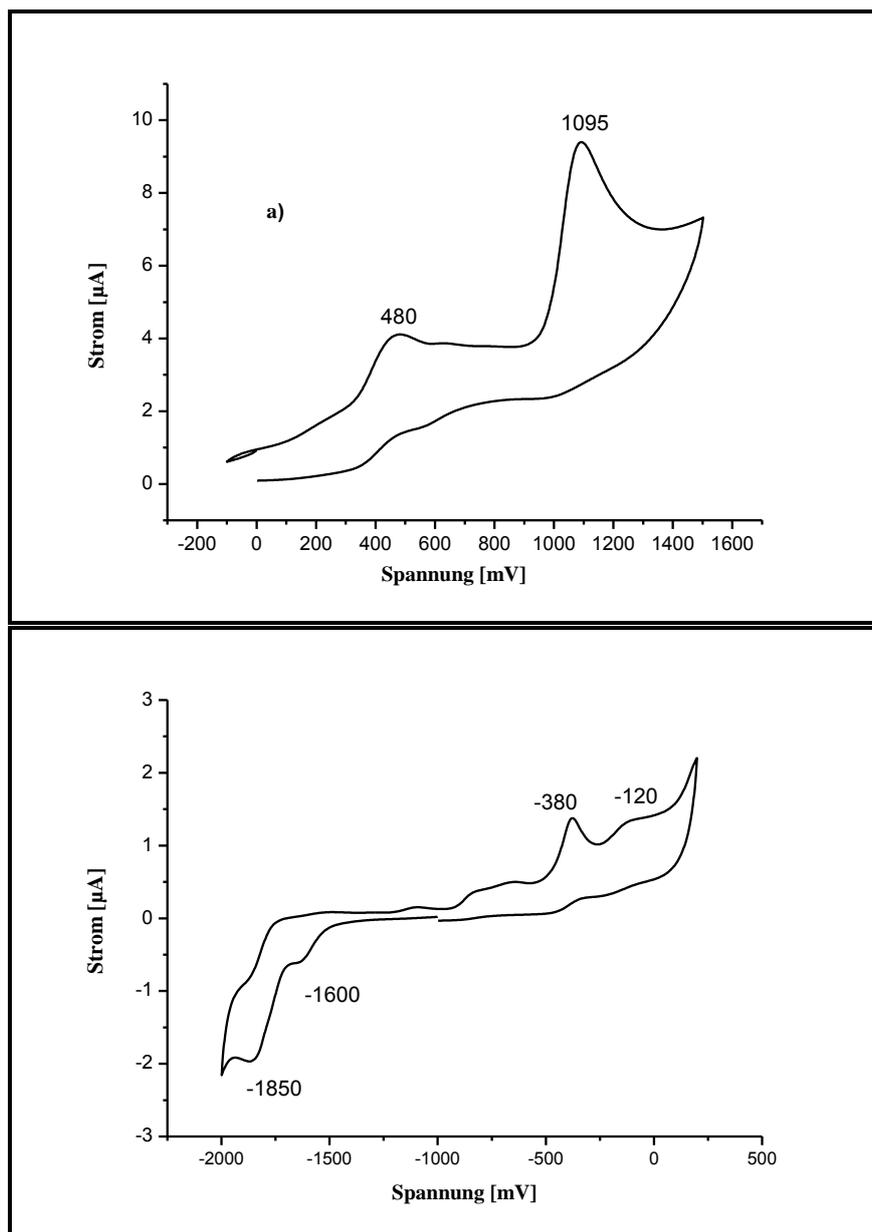


Abbildung 57: Die Cyclovoltammogramme von (25).

4.5.1 DFT-Rechnungen von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (26a)

Um einen Einblick in die elektronische Struktur des gemischtvalenten Komplex-Anions $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (26a) zu erhalten, wurde eine DFT-Analyse des Systems durchgeführt.

Im Vordergrund der Analyse stand die Fragestellung, ob die Ni-Ni-Abstände innerhalb des Ni_7 -Gerüsts, sowie Ni-S-Abstände mit der Röntgenstrukturdaten übereinstimmen und Orbital-Wechselwirkungen vorliegen können. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt. Die Startgeometrie für das Komplexanion $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (26a) wurde aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (26a)

generiert. Aufgrund der Größe des Systems und den vielen Metallatomen wurde die Geometrie des Komplexanions mit dem B3LYP-Hybridfunktional und dem Double-Zeta-Basissatz LANL2DZ für Ni- und S-Atome und dem 6-31g(d) Basissatz für die übrigen Atome optimiert. In Tabelle 9 sind ausgewählte mittlere Bindungslängen der Geometrieoptimierung aufgeführt.

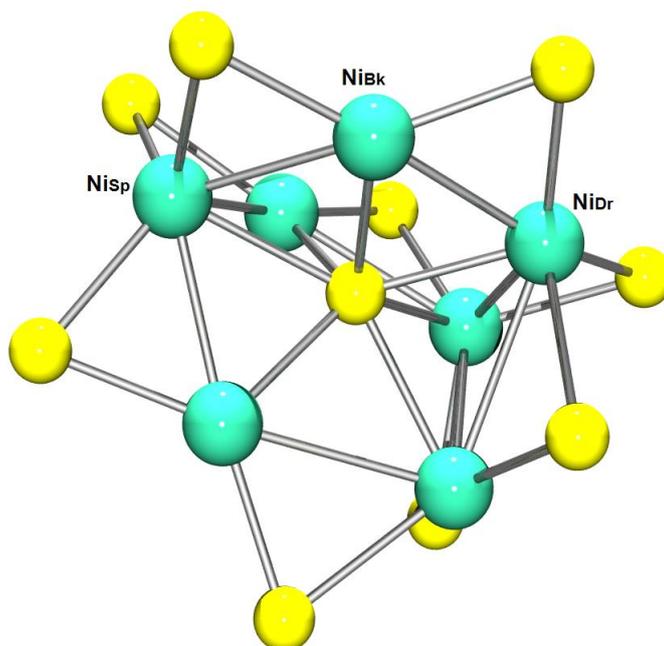


Abbildung 58: Ni₇S₁₀-Gerüst von (26a).

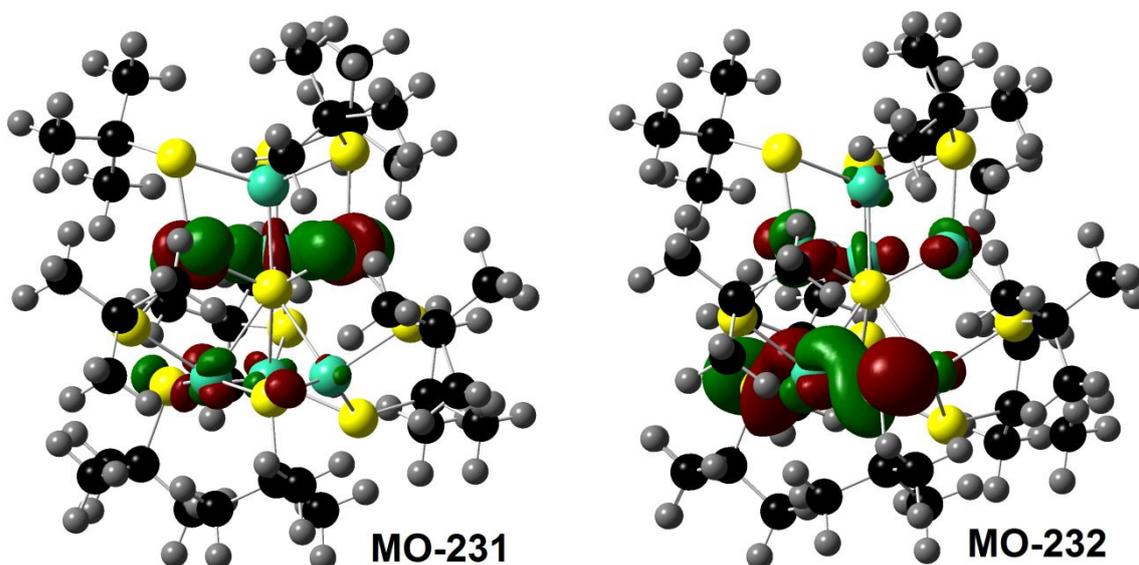
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsabstände* von Röntgen- und optimierte DFT-Strukturdaten des [Ni₇(μ₇-S)(μ-StBu)₉]⁻ (26a) [Å].

[Ni ₇ μ ₇ -S(μ-StBu) ₉] ⁻ (26a)	Röntgen ^[67]	DFT
Ni-μ ₇ -S	2.256	2.349
Ni-μ-S	2.235	2.266
Ni-Ni	2.595	2.676
Ni _{Bk} -Ni _{Sp}	2.495	2.507
Ni _{Bk} -Ni _{Dr}	2.618	2.844
Ni _{Dr} -Ni _{Dr}	2.672	2.732

* Mittelwert der Bindungsabstände, Dr = Dreieck, BK = Brückenkopf, Sp = Spitze.

Ein Vergleich dieser Daten mit den Werten der Bindungslängen in der Röntgenstrukturanalyse zeigt unterschiedliche Werte. Zur Verdeutlichung der Nickel-Atome ist das Ni_7S_{10} -Gerüst in Abbildung 58 dargestellt. Insbesondere ist der $\text{Ni}_{\text{BK}}\text{-Ni}_{\text{Sp}}$ -Abstand von 2.507 Å (im Mittel) in der optimierten Struktur im Vergleich zu der Röntgenstrukturanalyse mit durchschnittlich 2.495 Å. Nennenswert ist auch der mittlere $\text{Ni-}\mu\text{-S}$ -Abstand im Vergleich zu Röntgenstrukturanalyse (2.266 Å vs. 2.235 Å), wobei der siebenfachverbrückte Nickel-Sulfid-Abstand der optimierten Struktur 0.113 Å länger im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse (2.236 Å vs. 2.349 Å). Andererseits sind die mittlere $\text{Ni}_{\text{BK}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ -, und $\text{Ni}_{\text{Dr}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ -Bindungsabstände der berechneten Struktur etwas lang (2.844 Å vs. 2.618 Å) bzw. (2.732 Å vs. 2.672 Å) (Tab. 9).

In Abbildung 59 sind ausgewählte Molekülorbitale von **(26a)** dargestellt. Das Molekülorbital MO-231 zeigt Ni-Ni-Dreizentren-Bindungsanteil der drei brückenköpfigen Nickelatome (Ni_{BK}). Mehrzentren-Bindungsanteile von Ni-Ni-, und Ni-S-bindungen zeigen die Molekülorbitale MO-232, MO-237 sowie MO-236 zwischen den Dreieck Nickelatomen und Schwefelatomen unter Beteiligung von Ni(d)-, bzw. S(p)-Orbitalen. Daneben liegen antibinde $\text{Ni}_{\text{Dr}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ -Wechselwirkungen zwischen den Dreieck Nickelatomen (MO-245). Diese antibindenden Wechselwirkungen können die mögliche Gründe für die längeren $\text{Ni}_{\text{Dr}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ -Bindungen (2.672 Å) im Vergleich zu $\text{Ni}_{\text{BK}}\text{-Ni}_{\text{Dr}}$ (2.618 Å) und $\text{Ni}_{\text{BK}}\text{-Ni}_{\text{Sp}}$ (2.495 Å) sein. Sulfidische Schwefel-Nickel-Bindungen zeigt das MO-240 (Abb. 59). Da die Rechnungen hier mit einem kleinen Basissatz durchgeführt wurden, sollten sie nochmal mit einem besseren Basissatz durchgeführt werden.



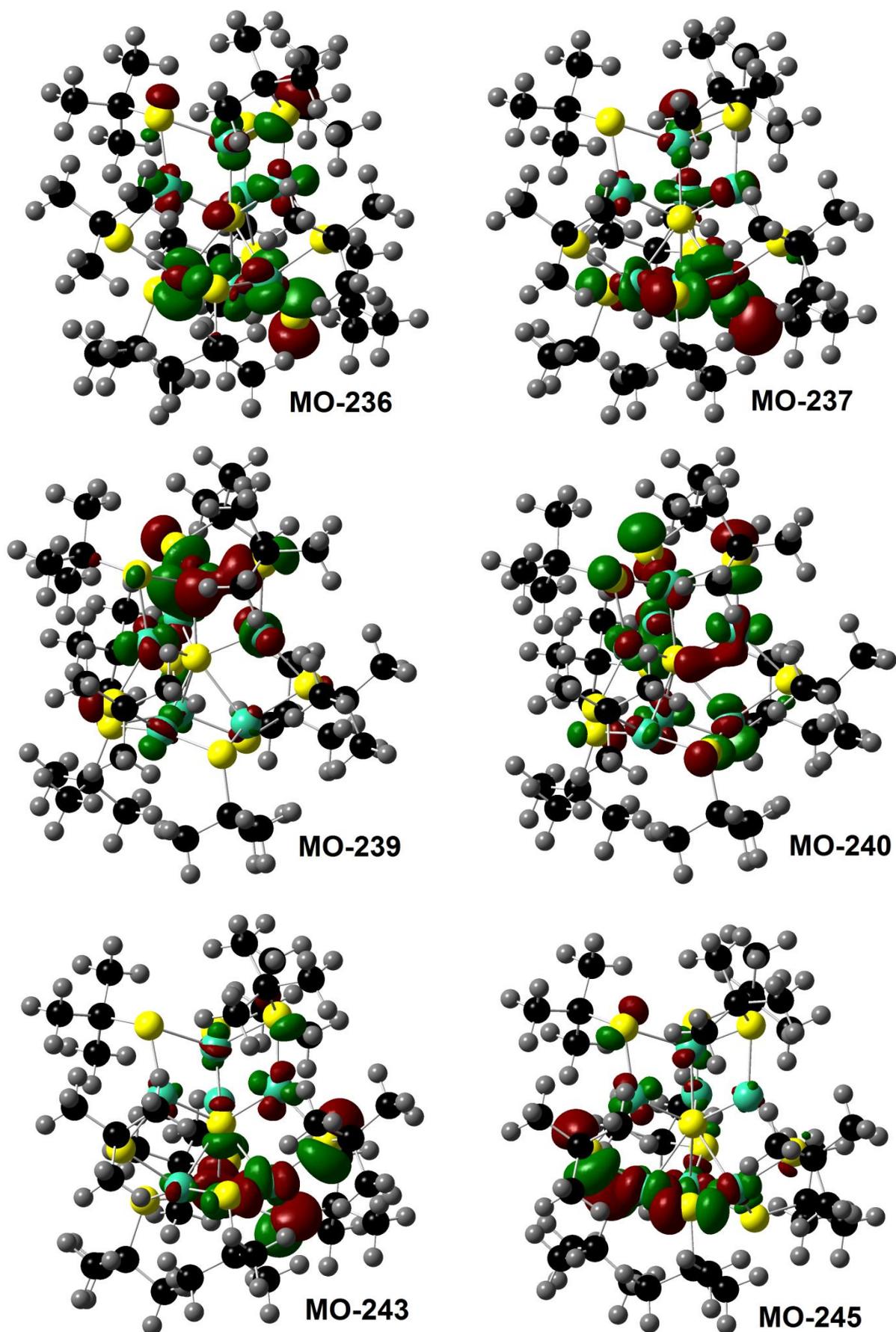


Abbildung 59: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (26a).

4.5.2 Das UV/Vis-Spektrum von (26)

Das Elektronenspektrum von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]_2[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8]^{3-}$ (**26**), das in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 60 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Man beobachtet vier Absorptionen im Spektrum.

Das Elektronenspektrum zeigt eine Bande mit hoher Energie und Intensität mit Maximum bei 225 nm ($\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eine zweite Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die auch im kleineren Wellenlängenbereich zu sehen ist. Beide Banden können aufgrund der höheren ϵ -Werte vermutlich zu einem LMCT-Übergang zugeordnet werden.^[105]

Die letzten zwei Banden, die relativ schwach ausgeprägt sind, liegen in einem etwas größeren Wellenlängenbereich bei 315 nm ($\epsilon = 1850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 390 nm ($\epsilon = 950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Daher konnten sie d-d-Übergängen der Metalle zugeordnet werden. Das Elektronenspektrum von (**26**) ähnelt dem Elektronenspektrum von (**25**) in diesen Bereich und unterscheidet sich dadurch, dass die zwei zusätzlichen Übergänge ($\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ nm}$; 270 nm), die bei (**26**) zu sehen sind, bei (**25**) fehlen. Insgesamt spiegeln sich erwartungsgemäß das UV/Vis-Spektrum von (**25**) in dem UV/Vis-Spektrum (**26**) wider.

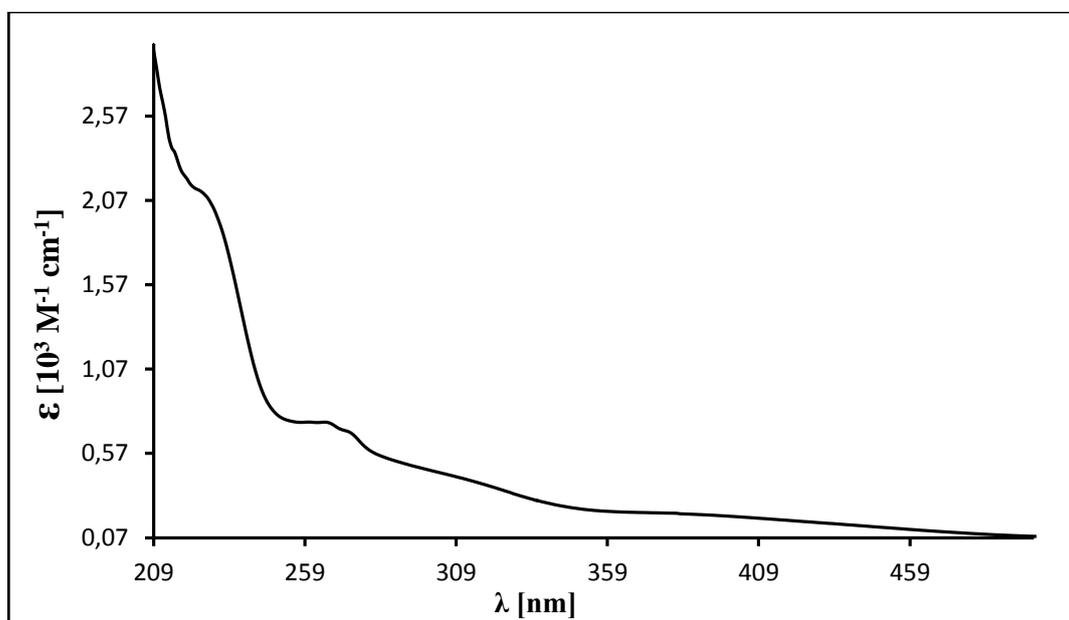


Abbildung 60: Das UV/Vis-Spektrum von (**26**) in CH₃CN.

4.5.3 Elektrochemie und Massenspektrometrie von (26)

Die Abbildung 61 zeigt das Cyclovoltammogramm von (26) in Acetonitril, bei dem zwei irreversible Oxidationspeaks bei 540 mV und 1450 mV zu erkennen sind. Die irreversiblen Oxidationsreaktionen sind wahrscheinlich der Oxidation des *tert*-Butanthiolats zum Disulfid bzw. der Zerstörung des Nickelclusters zuzuordnen.

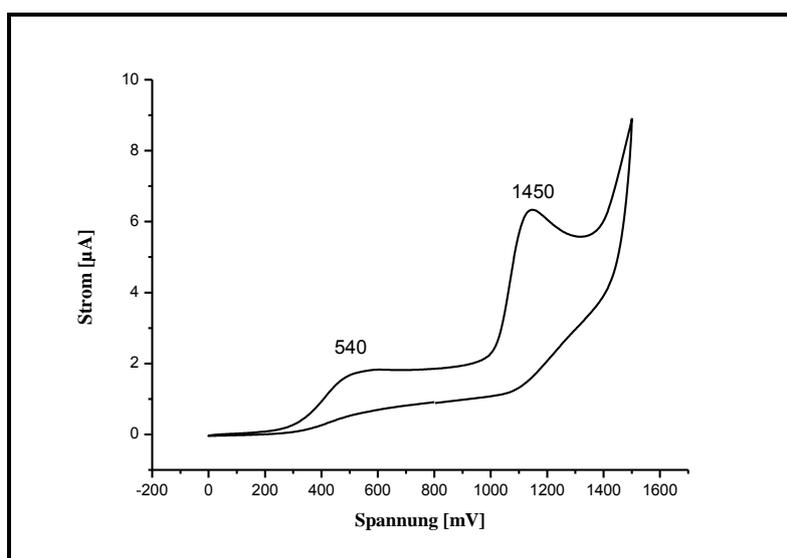


Abbildung 61: Das Cyclovoltammogramm von (26).

Die Massenspektren von (26) sind in Abbildung 62-63 dargestellt. Es zeigt den charakteristischen Peak des Komplexanions $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^-$ bei 1238.9606 [m/z] und einen weiteren Peak bei 1476.9803 [m/z]. Dieser könnte eine Verbindung vom Typ $[\text{Ni}_9\text{S}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_{10}]$ sein, welcher sich durch die Einlagerung von $\text{Ni}_2\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)$ in das Komplexanion $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^-$ ergeben könnte. Im Spektrum ist das Signal des Komplexanions $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_8]^-$ nicht zu erkennen. Es ist wahrscheinlich zu instabil und könnte in nicht zu identifizierende Fragmente zerfallen sein.

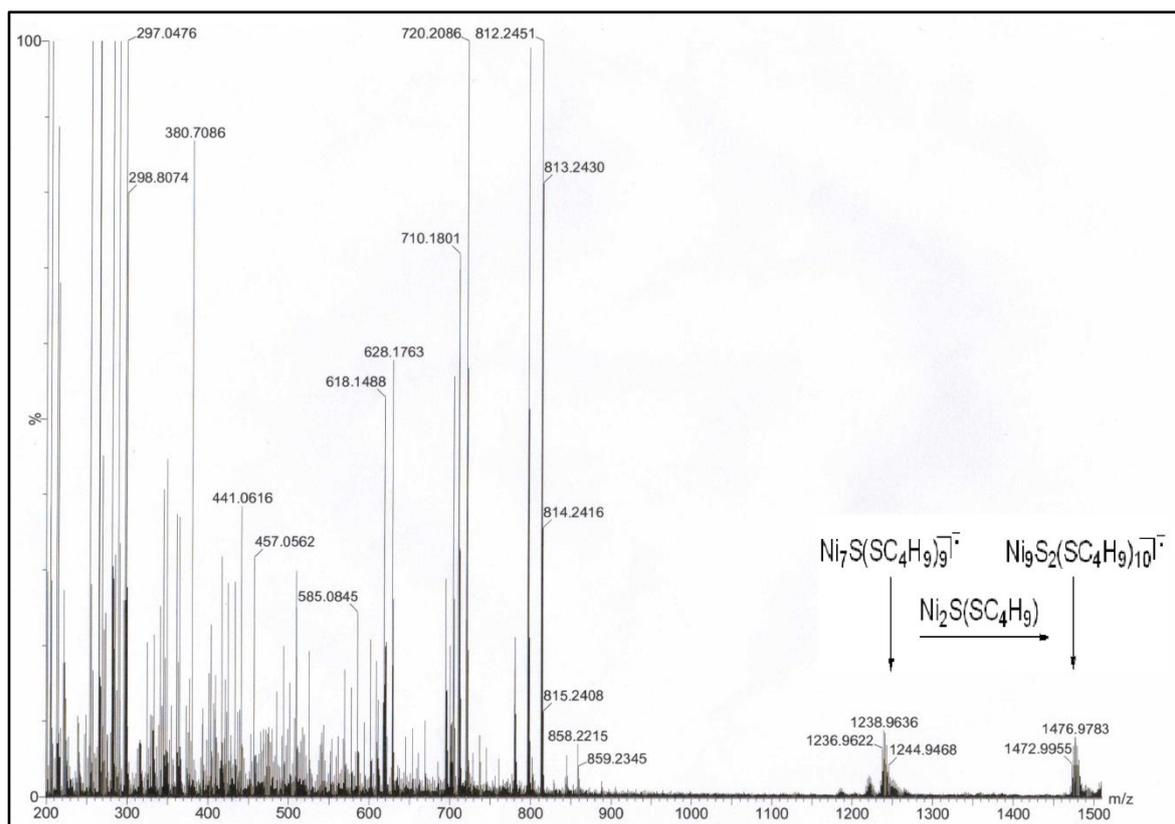


Abbildung 62: TOF-ESI negative Spektrum von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]_2[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8]^{3-}$ (**26**).

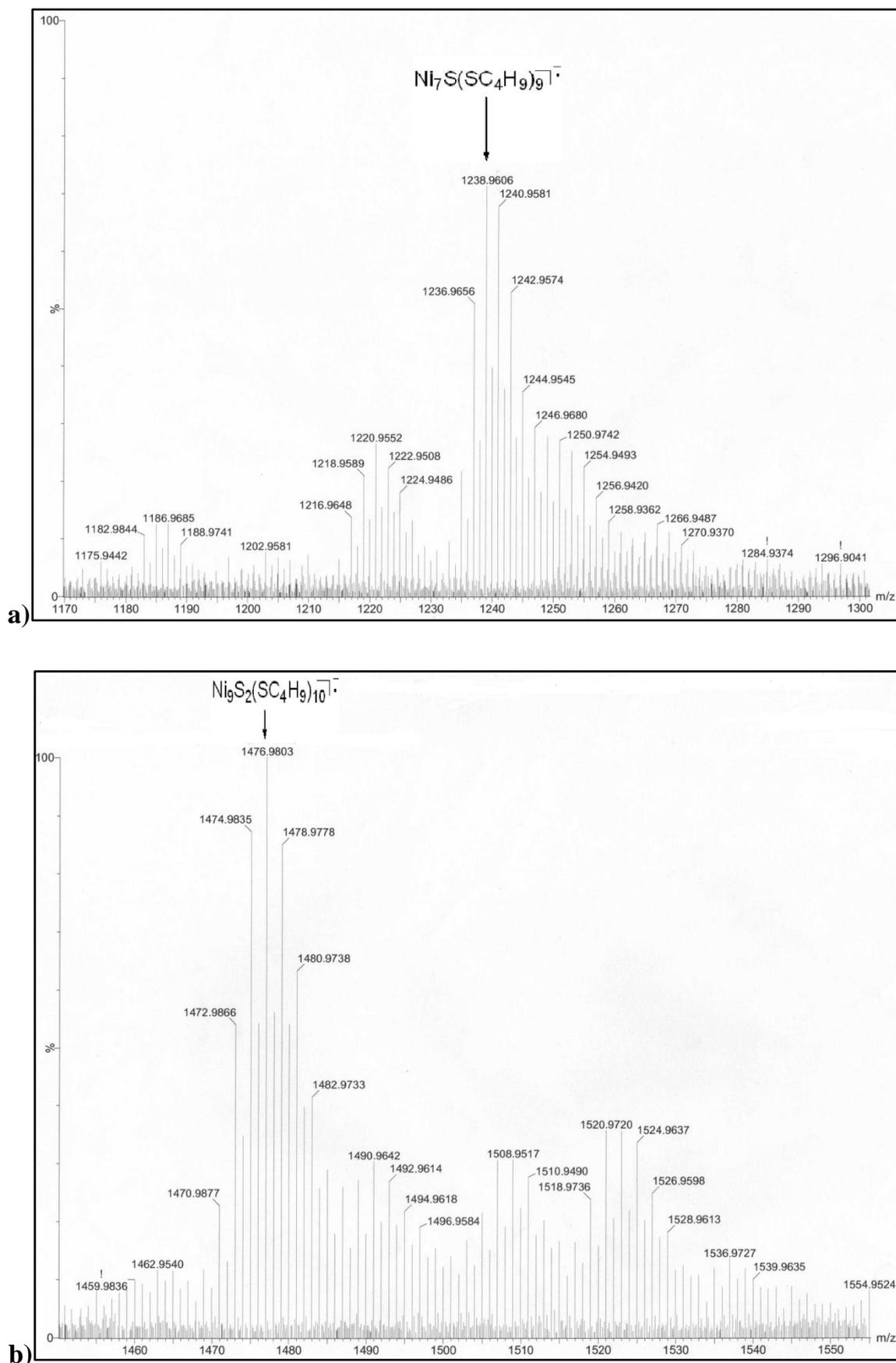


Abbildung 63: TOF-ESI Spektrum (a) des Molpeaks von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]^-$ (**26a**) (b) bzw. weiterer Peak des $\text{Ni}_9\text{S}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_{10}^-$.

4.6 Der Achtkerniger Komplex (27)

4.6.1 Elektrochemische Untersuchung

Die elektrochemische Untersuchung des neutralen achtkernigen Komplexes $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\text{StBu})_9]$ (**27**)⁶⁷ (Abb. 64) erfolgte durch cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril bei Raumtemperatur. In Abbildung 65 ist das Cyclovoltammogramm von (**27**) ($c_{\text{Komplex}}: 0.001 \text{ mol/l}$, $c_{\text{Leitsalz}}: 0.1 \text{ mol/l Bu}_4\text{NPF}_6$) im Bereich von -1300 mV bis -500 mV dargestellt. Es zeigt erwartungsgemäß eine reversible Reduktionsreaktion bei -878 mV (gegen Ag/Ag^+ , Abb. 65) mit einer Reduktions- bzw. Oxidationswelle bei $E_{\text{red}} = -920 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}} = -835 \text{ mV}$. Der reduzierte achtkernige Komplex $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ wurde schon 1989 isoliert. Die Differenz der Spitzenpotentiale ($\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$) liegt bei -85 mV. Die reversible Redoxreaktion kann zu folgender Reaktion zugeordnet werden (Gleichung 13).

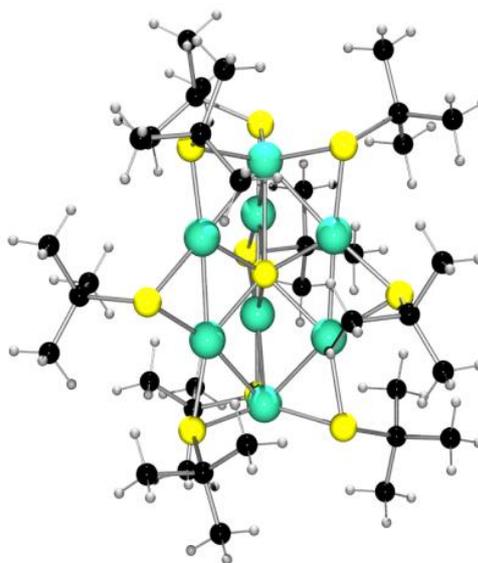


Abbildung 64: Die Struktur von $[\text{Ni}_8(\mu_7\text{-S})(\text{StBu})_9]$ (**27**).

Die elektrochemische Reduktion von (**27**) führte dazu (vgl. Abb. 65a), dass der $\text{Ni}_K^2\text{-}\mu_7\text{-S}$ -Abstand (2.684 \AA) aus (**27**) sich in (**18a**) in Form des $\text{Ni}_K\text{-}\mu_6\text{-S}$ -Abstands (2.906 \AA) deutlich verlängert. In der Folge kommt es zu einer Annäherung (von 3.227 \AA zu 3.094 \AA) des Ni_{Pr} an das Zentrum des Clusters. Darüber hinaus ändert sich die Koordination von Ni_K^2 (tetraedrisch) zu Ni_K (trigonal-planar).

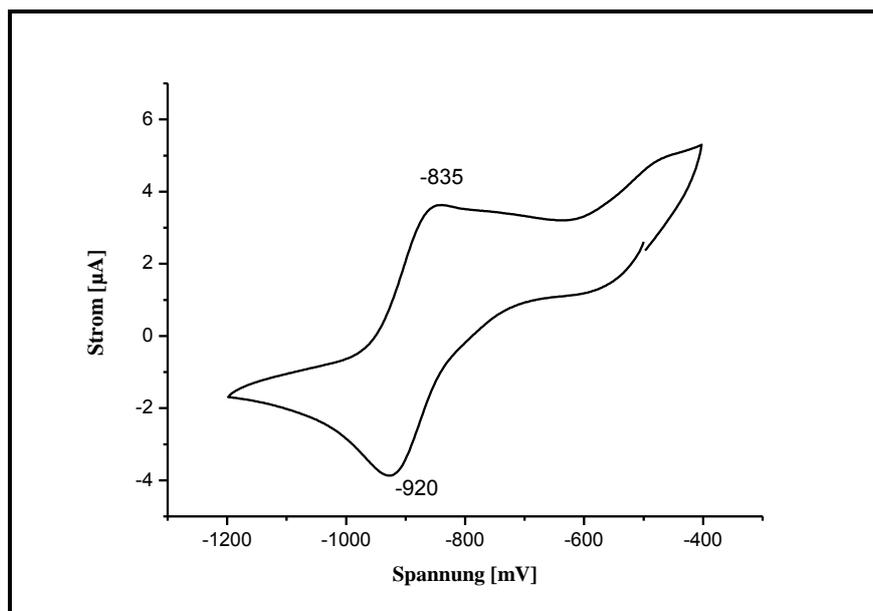


Abbildung 65: Das Cyclovoltammogramm von (27) im MeCN.

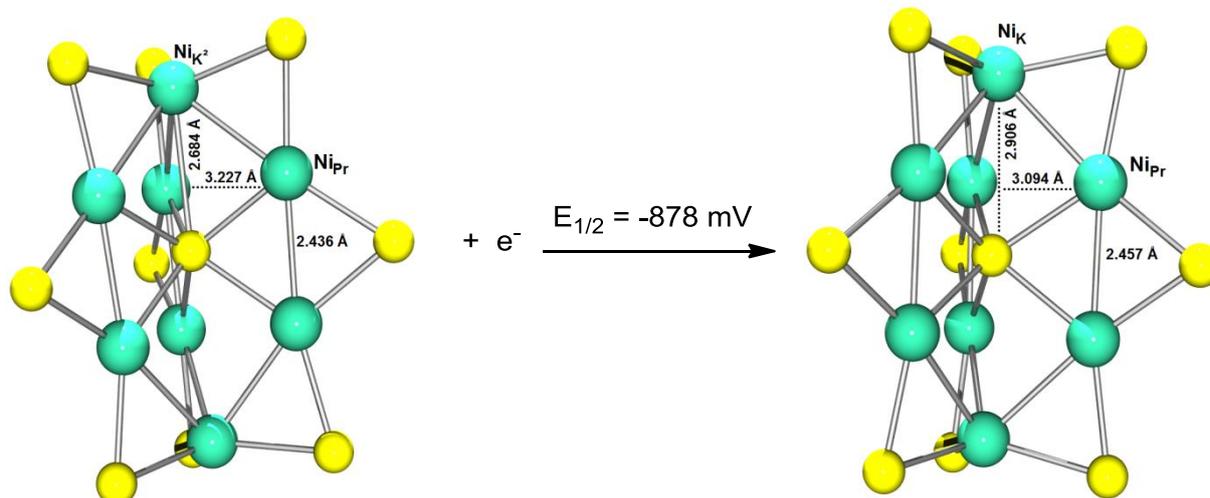
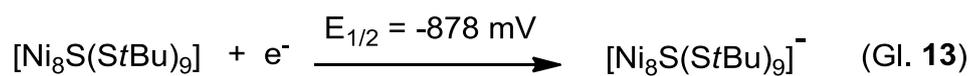


Abbildung 65a: Elektrochemische Reduktion von (27) im MeCN.

Die reduzierten achtkernigen Nickelcluster sind bereits literaturbekannt und zum Beispiel $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9][\text{PPh}_4]$ (**18**) und $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9][\text{PPh}_4]$ (**19**) sind beschrieben und elektrochemisch untersucht worden. *T. Krüger*^[72] hatte die beiden Nickel-Komplexe (**18**) und (**19**) cyclovoltammetrisch charakterisiert, wobei sich diese reduzierten achtkernigen Komplexe

elektrochemisch reversibel oxidieren lassen. Ein Vergleich der Messwerte von dem neutralen und reduzierten achtkernigen Komplex ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Vergleich der Redoxpotentiale.

Komplex	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]$ (27)	-878	85
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9][\text{PPh}_4]$ (18) ⁷²	-560	100
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9][\text{PPh}_4]$ (19) ⁷²	-640	100

Man erkennt einen reversiblen Oxidationspeak bei -560 mV (Tab. 10). Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf das elektrochemische Verhalten stellte sich heraus, dass das Redoxpotential von Komplex (18) deutlich vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Die Ergebnisse zeigen einen Anstieg des Redoxpotentials bei Zunahme der Polarität und Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels (Tabelle 11). Die reversible Oxidation von (18) kann folgender Reaktion zu Grunde gelegt werden (Gleichung 14).^[72]

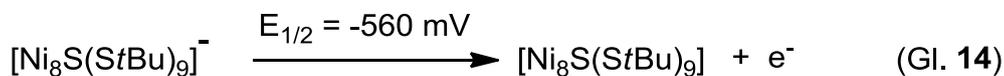


Tabelle 11: Lösungsmiteleinfluss auf das Redoxpotential von (18).^[72]

Lösungsmittel	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]
CH_2Cl_2	-560	100
MeCN	-460	74
DMF	-370	73

4.6.2 Das UV/Vis-Spektrum

Das Elektronenspektrum von (27), das in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 66 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Man

beobachtet vier Absorptionen im UV/Vis-Spektrums, wobei das Spektrum einen Anstieg der Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Energie hindeutet.

Das Elektronenspektrum zeigt eine breite Bande bei 410 nm ($\epsilon = 1035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die aufgrund eines schwachen Extinktionskoeffizienten auf einen d-d-Übergang zurückzuführen ist. Das Spektrum zeigt eine Schulter bei 225 nm ($\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie zwei Banden bei 250 nm ($\epsilon = 5750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 310 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ein Vergleich der Elektronenspektren von zwei reduzierten achtkernigen Komplexen (**18**) und (**19**) mit dem neutralen achtkernigen Komplex (**27**) in Tabelle 12 dargestellt.

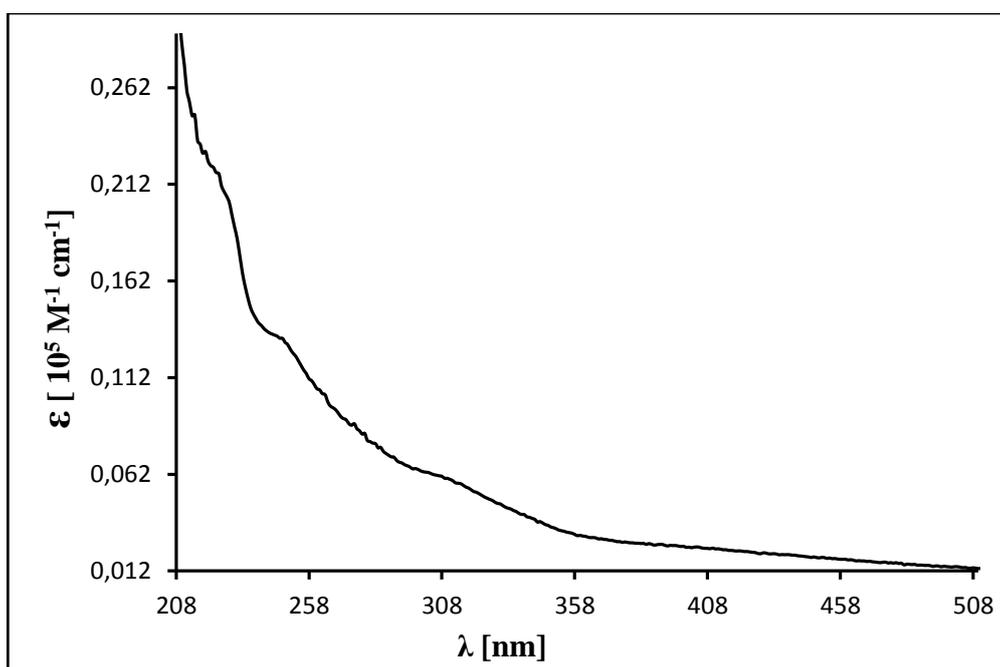


Abbildung 66: Das Elektronenspektrum von (**27**) im MeCN.

Tabelle 12: Die UV/Vis-Spektren der Komplexe (**27**), (**18**) und (**19**).

Komplex	λ_{max} [nm] ($\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]$ (27)	225(9500), 250 (5750), 310 (2600), 410 (1035)
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9][\text{PPh}_4]$ (18) ^[72]	267 (32500), 275(32000)
$[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_9][\text{PPh}_4]$ (19) ^[72]	264 (sh), 269 (30000), 276 (28500)

4.7 Der Vierzehnkerniger Komplex (28)

4.7.1 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Der Komplex $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (**28**) kristallisiert triklin aus einem Methanol/Acetonitril-Gemisch in der Raumgruppe P-1. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 13.842(3)$, $b = 14.080(3)$, $c = 14.099(3)$ Å sowie $\alpha = 93.32(3)^\circ$, $\beta = 115.07(3)^\circ$ und $\gamma = 104.41(3)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0278$ und $wR2 = 0.0343$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A3 entnommen werden

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Elementarzelle des Cluster-Komplexes (**28**) besteht aus einem diskreten Komplex-Anion $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}]^-$ (**28a**), einem Kation $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ sowie zwei nicht koordinierten Acetonitril-Molekülen. Die Kristallstruktur des Komplex-Anions (**28a**) ist in Abbildung 67 wiedergegeben.

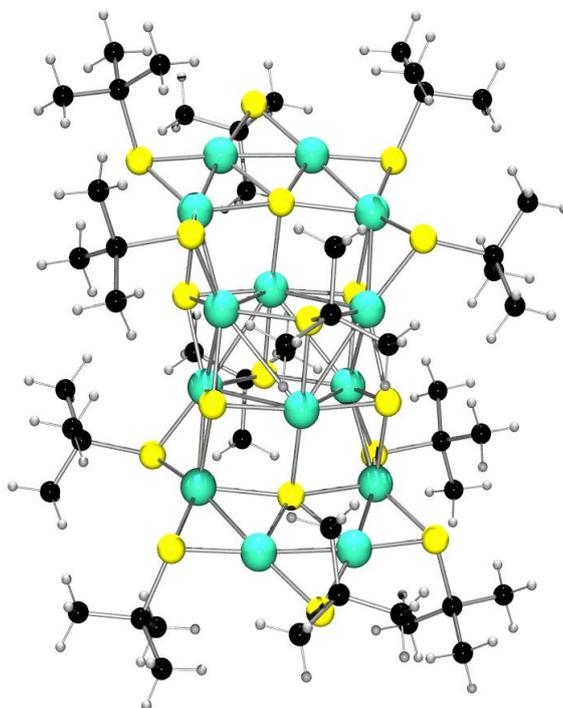


Abbildung 67: Struktur des Komplex-Anions $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}]^-$ (**28a**).

Der Cluster-Komplex (**28**) ist ein neues Mitglied der Klasse der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe. Die Struktur ist einzigartig im Aufbau und in der Anordnung der Schwefel-Liganden sowie der Nickel-Atome. Das Komplex-Anion (**28a**) besitzt ein Inversionszentrum

(C_i). Das ungewöhnliche Ni₁₄S₁₈-Clustergerüst und die Ni₁₄S₆-Gerüsteinheit des Komplexes (28) sind in Abbildung 68 dargestellt.

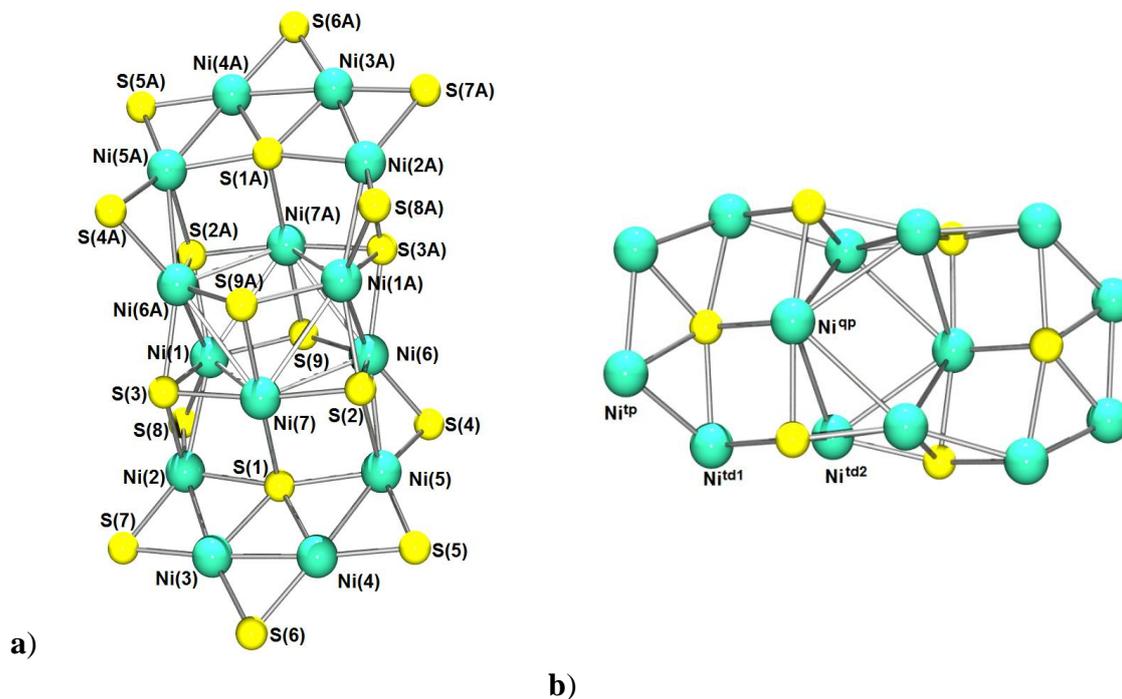


Abbildung 68: a) Ni₁₄S₁₈- und b) Ni₁₄S₆-Gerüst des Cluster-Komplexes (28).

tp = trigonal-planar, td = tetraedisch, qp = quadratisch-planar.

In der Mitte des Ni₁₄S₁₈-Clustergerüsts befindet sich eine würfelförmige Ni₆S₂-Clustereinheit (Abb. 69b), deren μ₃-S*t*Bu-Liganden dreifach von Nickel-Atomen koordiniert werden. Die vier Ni-Atome des Würfels haben eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung (jeweils 1 μ₃-S_{Thiolat}, 2 μ₂-S_{Thiolat} und 1 μ₄-S_{Sulfid}), wobei die restlichen zwei Nickel-Atome des Würfel-Clusters jeweils quadratisch-planar von vier Schwefelatomen koordiniert sind (1 μ₃-S_{Thiolat}, 2 μ₂-S_{Thiolat} und 1 μ₅-S_{Sulfid}).

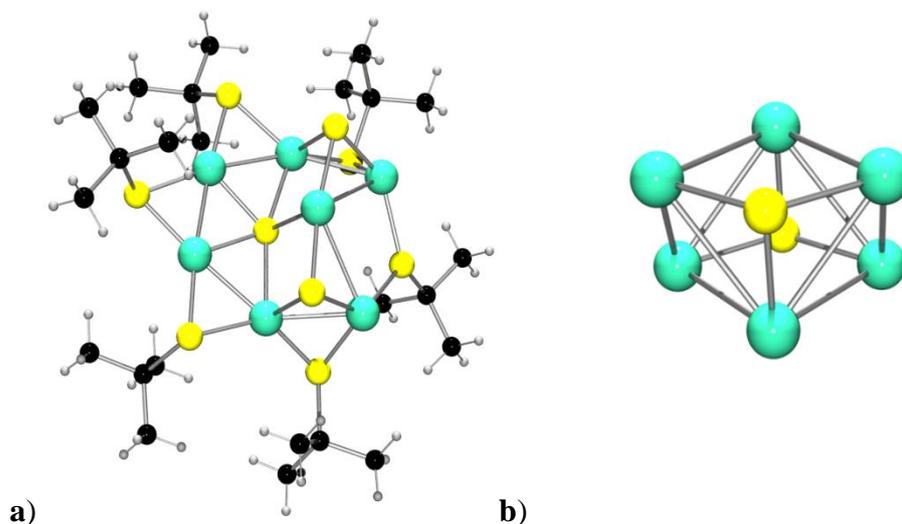


Abbildung 69: a) Ni₇S₁₂- und b) Ni₆S₂-Clustereinheit des (28).

Man beobachtet vier chemisch unterschiedliche Nickel-Atome im Komplex (28). Die Ni-Atome, die trigonal-planar koordiniert sind, werden als Ni^{tp} [Ni(3), Ni(3A), Ni(4), Ni(4A), (Abb. 68)] bezeichnet. Die zweite und dritte Art der Nickel-Atome, die in dieser Ebene liegen, werden als Ni^{tp} und die, die darunter liegen, werden entsprechend als Ni^{td1} [Ni(2), Ni(2A), Ni(5), Ni(5A)] und Ni^{td2} [Ni(1), Ni(1A), Ni(6), Ni(6A)] bezeichnet (Abb. 68). Die vierte Art von Nickel-Atomen, die einerseits mit Ni^{td1}, Ni^{td2} und Ni^{tp} das Ni₇-Gerüst (Cycloheptan) bilden (Abb. 68), können andererseits auch als Ni^{td2} und μ_3 -S_{Thiolat} Würfel-Clustereinheit (Ni₆S₂) darstellt und als Ni^{qp} [Ni(7), Ni(7A)] bezeichnet werden.

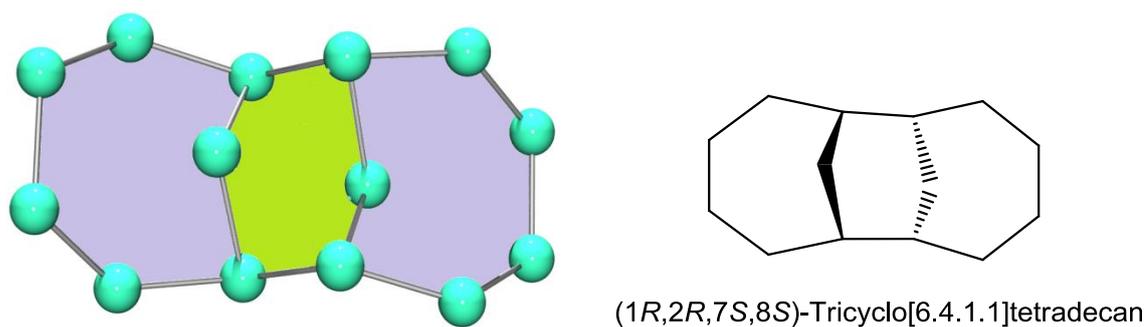


Abbildung 70: Metall-Analogon des (1R,2R,7S,8S)-Tricyclo[6.4.1.1]tetradecans.

Im Zentrum des Ni₇-Gerüsts (Cycloheptan) befinden sich ein μ_5 -S_{Sulfid}-Ligand und an der Seite zwei μ_4 -S_{Sulfid}-Liganden. Der Komplex (28) zeichnet sich durch die außergewöhnliche Koordinationsumgebung der Nickel-Atome aus, wobei diese Umgebung aus μ_4 -S_{Sulfid}- und μ_3 -S_{Thiolat}-Liganden bestehen. Damit verfügt dieser Komplex über ein ungewöhnliches Strukturmerkmal.

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels im Cluster beträgt +1.64. Diese Oxidationsstufe kann formal auf fünf Ni(I) und neun Ni(II) zurückgeführt werden. Aufgrund des Aufbaus des Cluster-Komplexes (**28**) repräsentiert das Metallgerüst des Ni₁₄-Polyeders ein Metall-Analogon des (1R,2R,7S,8S)-tricyclo[6.4.1.1]tetradecans und zeichnet sich dadurch durch ein einzigartiges drei Ring-Metall-Gerüst aus (Abb. 70). Da die Ni-Ni-Abstände sehr variierend sind, wurde bei der topologische Abbildung des Trizyclus Lange Ni-Ni Kontakte (> 2.93 Å) nicht berücksichtigt.

Tabelle 13: Metall-Metall-Abstände des Ni₁₄-Polyeders und deren Mittelwert.

Ni-Ni-Abstände [Å]	
Ni(1)-Ni(2)	2.528(1)
Ni(2)-Ni(3)	2.440(6)
Ni(3)-Ni(4)	2.407(1)
Ni(4)-Ni(5)	2.433(1)
Ni(5)-Ni(6)	2.533(8)
Ni(6)-Ni(7)	2.930(1)
Ni(7)-Ni(1)	2.924(9)
Ni(1)-Ni(7A)	3.007(9)
Ni(7A)-Ni(6)	3.043(1)
Mittelwert	2.694

Die Ni-Ni-Bindungslängen innerhalb des Clusters sind unterschiedlich groß und liegen im Bereich von 2.407 Å bis 3.043 Å und sind in Tabelle 13 dargestellt. Der kürzeste Metall-Ligand-Abstand liegt bei Ni-μ₂-S_{Thiolat} mit 2.195 Å. Die mittleren Ni-μ₃-S_{Thiolat}- und Ni-μ₅-S_{Sulfid}-Bindungslängen sind vergleichbar geblieben (entsprechend 2.248 Å und 2.249 Å). Sie sind etwas kürzer im Vergleich zu Ni-μ₃-S_{Thiolat} und Ni-μ₅-S_{Sulfid} (Tab. 14).

Die mittleren S-Ni^{td}-S-Winkel liegen bei 109.89° und liegen im Bereich von Tetraederwinkeln, die zwischen 90° und 122° liegen (Tab. 15). Diese Werte liegen im Mittel bei 104.0°, 109.9°

und 117.0°, was sowohl auf eine verzerrte als auch eine ideale tetraedrische Koordination des Nickels hindeutet.

Tabelle 14: Ausgesuchte Bindungslängen des Ni₁₄S₁₈-Gerüsts und deren Mittelwerte.

Ni-μ ₅ -S _{Sulfid} Abstände[Å]		Ni-μ ₄ -S _{Sulfid} Abstände[Å]		Ni-μ ₃ -S _{Thiolat} Abstände[Å]		Ni-μ ₂ -S _{Thiolat} Abstände[Å]	
Ni(2)-S(1)	2.326(1)	Ni(2)-S(2)	2.284(8)	Ni(6)-S(9)	2.261(9)	Ni(6)-S(8)	2.245(8)
Ni(3)-S(1)	2.169(1)	Ni(7)-S(2)	2.242(1)	Ni(7)-S(9)	2.212(8)	Ni(5)-S(8)	2.200(1)
Ni(4)-S(1)	2.180(8)	Ni(6)-S(2)	2.257(1)	Ni(1)-S(9)	2.272(1)	Ni(5)-S(7)	2.238(8)
Ni(5)-S(1)	2.310(1)	Ni(1)-S(2)	2.193(1)			Ni(4)-S(7)	2.156(1)
Ni(7)-S(1)	2.260(8)	Ni(5)-S(3)	2.280(8)			Ni(4)-S(6)	2.138(1)
		Ni(6A)S(3)	2.192(8)			Ni(3)-S(6)	2.139(8)
		Ni(1)-S(3)	2.245(9)			Ni(3)-S(5)	2.148(1)
		Ni(7A)S(3)	2.246(1)			Ni(2)-S(5)	2.242(1)
						Ni(2)-S(4)	2.208(8)
				Ni(1)-S(4)	2.234(7)		
Mittelwert 2.249		Mittelwert 2.242		Mittelwert 2.248		Mittelwert 2.195	

Tabelle 15: Winkel der tetraedrische koordinierten Nickel-Atome.

S-Ni(5)-S-Winkel [°]		S-Ni(2)-S-Winkel [°]		S-Ni(1)-S-Winkel [°]	
S(7)-Ni(5)-S(1)	109.42(5)	S(1)-Ni(2)-S(5)	108.47(4)	S(2)-Ni(1)-S(4)	104.55(4)
S(8)-Ni(5)-S(1)	114.44(4)	S(4)-Ni(2)-S(5)	128.68(3)	S(2)-Ni(1)-S(9)	133.87(4)
S(3)-Ni(5)-S(1)	90.71(3)	S(2)-Ni(2)-S(5)	100.00(3)	S(2)-Ni(1)-S(3)	107.37(3)
S(3)-Ni(5)-S(8)	103.66(3)	S(4)-Ni(2)-S(5)	102.41(3)	S(4)-Ni(1)-S(3)	122.59(3)
Mittelwert	104.56	Mittelwert	109.89	Mittelwert	117.10

4.7.2 Das UV/Vis-Spektrum

Das Elektronenspektrum von (28) in Aceton ist in Abbildung 71 dargestellt. Man beobachtet drei Absorptionsbanden im Spektrum, wobei sich im Elektronenspektrum ein Anstieg der Extinktionskoeffizienten von größeren zu kleineren Wellenlängen abzeichnet.

Das Elektronenspektrum zeigt eine Schulter mit hoher Energie und Intensität bei 228 nm ($\epsilon = 17950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eine breite Schulter wurde mit $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im kleineren Wellenlängenbereich beobachtet. Die beiden Absorptionsmaxima sind vermutlich auf LMCT-Übergänge zurückzuführen. Ähnliche Übergänge wurden im Spektren der Komplexe (23) und (26) entsprechend [$\lambda_{\text{max}} = 263$ ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 225$ ($\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] beobachtet.

Die letzte breite Bande absorbieren bei 425 nm ($\epsilon = 8850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Alle diese UV/Vis-Absorptionen können aufgrund des Extinktionskoeffizienten vermutlich CT-Übergängen zugeordnet werden.

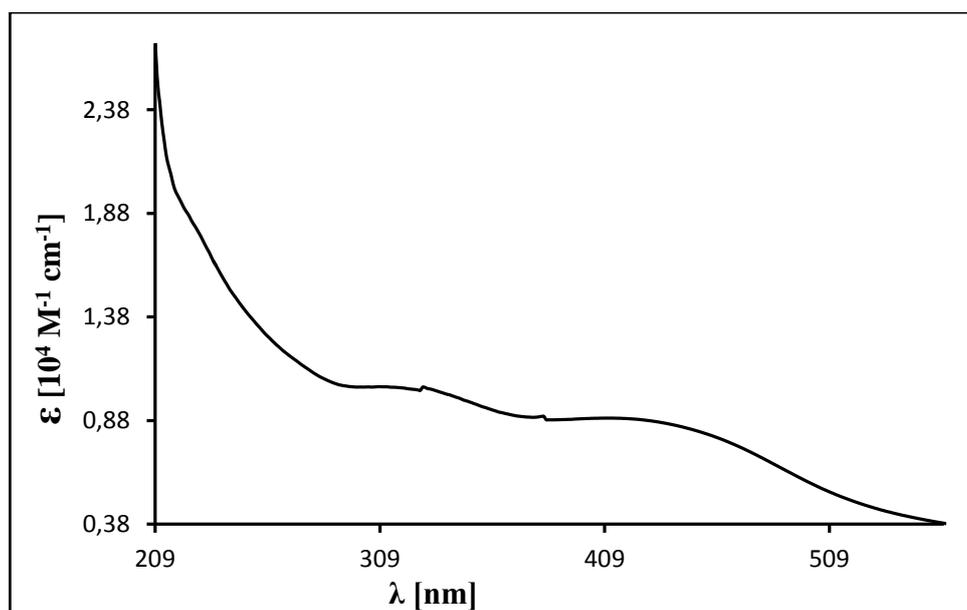


Abbildung 71: Das UV/Vis-Spektrum von (28) in Aceton.

4.7.3 Elektrochemische- und Magnetochemische Untersuchung

Die elektrochemischen Untersuchungen vom anionischen vierzehnkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (28) wurden in Aceton bei

Raumtemperatur durchgeführt. In Abb. 72 ist das Cyclovoltammogramm von (28) ($C_{\text{Komplex}}: 0.001 \text{ mol/l}$, $C_{\text{Leitsalz}}: 0.2 \text{ mol/l Bu}_4\text{NPF}_6$) im Bereich von -200 mV bis -900 mV dargestellt.

Es zeigt eine reversible Oxidationsreaktion bei -525 mV (gegen Ag/Ag⁺), mit einer Reduktions- bzw. Oxidationswelle bei $E_{\text{red}} = -566 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}} = -483 \text{ mV}$. Die Differenz der Spitzenpotentiale ($\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$) liegt bei 83 mV. Die reversible Redoxreaktion kann folgender Reaktion zugeordnet werden (Gleichung 15).

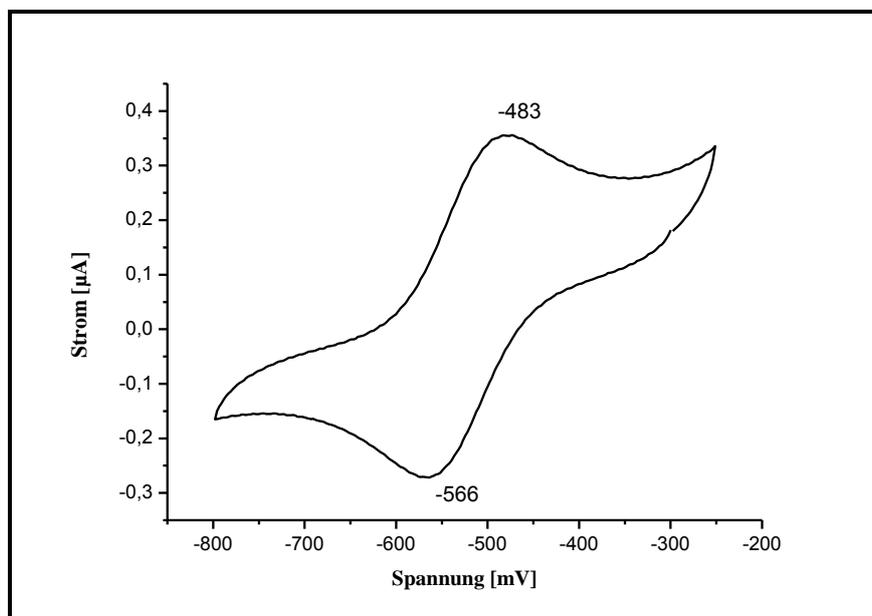
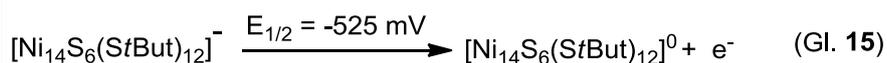


Abbildung 72: Das Cyclovoltammogramm von (28) in Aceton.

Die magnetochemischen Eigenschaften des anionischen vierzehnkernigen Komplexes (28) wurden mittels SQUID-Messung im Festkörper untersucht (Abb. 73), welche im Temperaturbereich von 0-300 K durchgeführt wurden. Das SQUID belegt die paramagnetische Natur des Komplexes (28), wobei das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) bei 300 K mit $\approx 6.55 \mu_{\text{B}}$ gemessen wurde. Die theoretische Berechnung des magnetischen Moments (μ_{eff}) für sechs ungepaarte Elektronen ergibt $6.93 \mu_{\text{B}}$. Der theoretische und gemessene Wert liegen sehr nah beisammen, sodass hier davon auszugehen ist, dass tatsächlich 6 ungepaarte Elektronen im

Molekül vorhanden sind. Der gemischtvalente Komplex (28) enthält formal fünf Ni(I)-Atome mit d^9 -Konfiguration und neun Ni(II)-Atome mit d^8 -Konfigurationen. Eine tetraedrische Koordinationsgeometrie des Nickels mit d^9 -Konfiguration führt zu dem einen ungepaarten Elektron pro Nickel, wobei im Komplex (28) acht Nickelatome annähernd tetraedrisch, vier Nickelatome trigonal-planar und zwei weitere quadratisch-planar von Schwefel koordiniert sind.

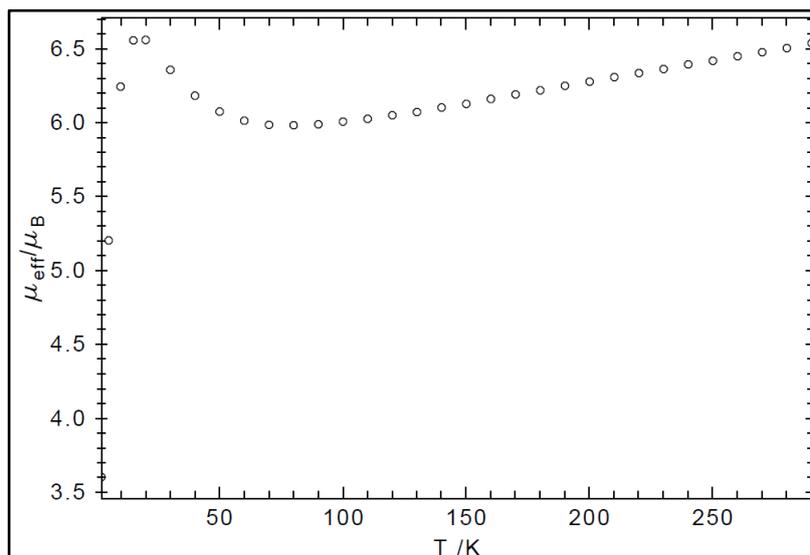


Abbildung 73: SQUID-Messung von (28).

4.8 Der Siebzehnkerniger Komplex (29)

Da die Strukturdiskussion des Komplexes $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-StBu})_6(\mu\text{-StBu})_9]$ (29) Gegenstand in Özers Dissertation^[67] gewesen ist, wird sie hier nicht in Betracht gezogen.

4.8.1 DFT-Rechnungen

Um einen Einblick in die elektronische Struktur des neutralen siebzehnkernigen Komplex $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-StBu})_6(\mu\text{-StBu})_9]$ (29) zu erhalten, wurde eine DFT-Analyse des Systems durchgeführt. Aufgrund des komplizierten Systems wurden bei der DFT-Berechnung die Liganden im Cluster als Methylthiolat eingestellt.

Im Vordergrund der Analyse stand die Fragestellung, ob die Ni-Ni-Abstände innerhalb der Ni₁₇-Clustereinheit, Ni-S-Abstände sowie Bindungswinkel der chemisch unterschiedliche Nickelatomen des Clusters mit der Röntgenstrukturdaten übereinstimmen und deren Orbitall-Wechselwirkungen vorliegen können. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem

Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt. Die Startgeometrie für den Komplex wurde aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (29) generiert. Aufgrund der Größe des Systems und den vielen Metallatomen wurde die Geometrie des Komplexes mit dem B3LYP-Hybridfunktional und dem Double-Zeta-Basissatz LANL2DZ für Ni- und S-Atome und dem 6-31g(d) Basissatz für die übrigen Atome optimiert. In Tabellen 16 und 17 sind ausgewählte mittlere Bindungslängen sowie Bindungswinkel der Geometrieoptimierung aufgeführt.

Tabelle 16: Ausgewählte mittlere Bindungslänge aus der Röntgenstrukturanalyse und optimierte DFT-Strukturdaten von $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_3(\mu\text{-S}t\text{Bu})_{12}]$ (29) [Å].

Metall-Metall-Bindungslänge [Å]*	Röntgen	DFT	Metall-Schwefel-Bindungslänge [Å]*	Röntgen	DFT
Ni-Ni ^a	2.337	2.353	Ni- μ_3 -S _{Thiolat}	2.248	2.334
Ni-Ni ^b	2.536	2.511	Ni- μ -S _{Thiolat}	2.216	2.591
Ni-Ni ^c	2.632	2.600	Ni- μ_5 -S _{Sulfid} ^{a1}	2.253	2.293
Ni-Ni ^d	2.864	3.107	Ni- μ_5 -S _{Sulfid} ^{a2}	2.320	2.640
			Ni- μ_6 -S _{Sulfid} ^b	2.291	2.317

*Mittelwert, a = Ni₂S₂-Gerüst, b = Ni₅S-Gerüst, c = Ni₅S-Ni₂S₂-Einheit, d = Ni₅S-Ni₅S-Einheit.

Tabelle 17: Ausgewählte mittlere Bindungswinkel der unterschiedlichen Ni-Atome der Röntgenstrukturanalyse und optimierte DFT-Strukturdaten von $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_3(\mu\text{-S}t\text{Bu})_{12}]$ (29) [°].

S-Ni-S-Winkel [°]	Röntgen	DFT
S-Ni ^{b1} -S	111.23	115.54
S-Ni ^{b2} -S	107.62	113.044
S-Ni ^{a1} -S	118.56	119.13
S-Ni ^{a2} -S	116.40	114.96

(a = verzerrt trigonal-planar, b = verzerrt tetraedisch).

Ein Vergleich dieser Daten mit den Werten der Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse zeigt einige Divergenzen. Die mittlere Ni-Ni-Abstände der pyramidalen Ni₅S- und Ni₅S-Ni₂S₂-Einheit in der optimierten Struktur betragen 2.536 Å und 2.600 Å im Vergleich zu der Röntgenstruktur mit 2.585 Å bzw. 2.632 Å. DFT-Berechnungen zeigen Ni-Ni-Abstände in der inneren Ni₂S₂-Einheit von 2.353 Å sowie in der Ni₅S-Ni₅S-Einheit von 3.107 Å (im Mittel), wobei die entsprechenden Abstände in der Röntgenstruktur bei 2.337 Å und 2.864 Å liegen (Tab. 16).

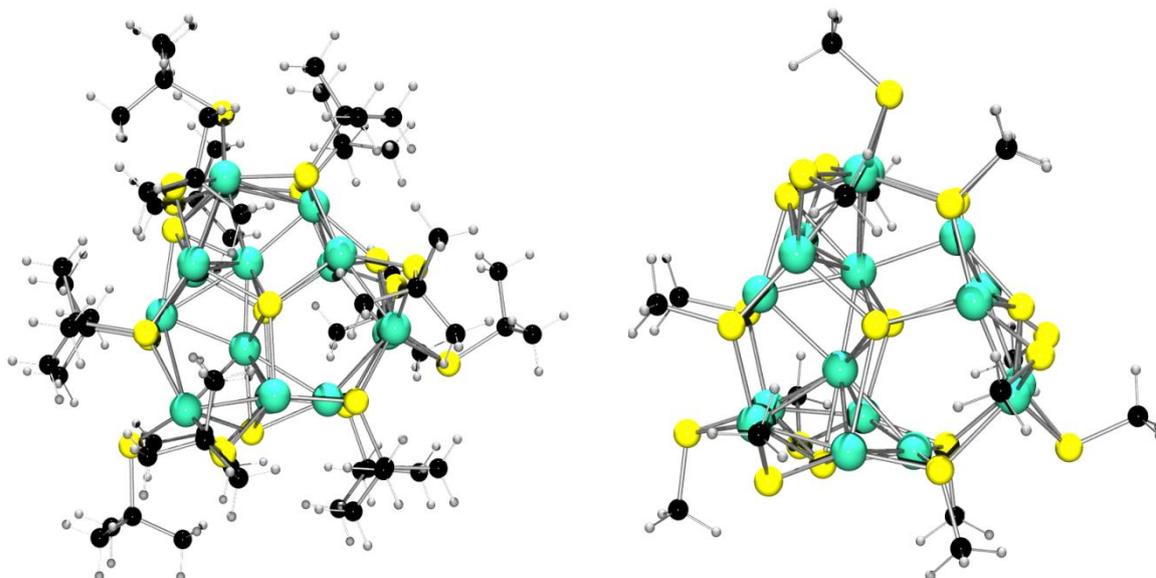


Abbildung 74: Die Struktur von (29) links und der DFT optimierten Struktur von (29) rechts.

Insgesamt sind die Ni-S-Bindungslängen der optimierten Struktur mit der Einkristallstruktur nicht übereinstimmend. Beispielsweise ist die Ni- μ -S_{Thiolat}-Bindungslänge (2.591 Å) um etwa 0.375 Å größer als in der Einkristallstruktur (2.216 Å). Dieser Unterschied ist zum einen auf die Verwendung von Methylthiolats anstelle von *tert*-Butanthiolat zurückzuführen und zum anderen auf die Tatsache, dass die DFT-Berechnungen für Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Kleinere Abweichungen treten bei den Winkeln um Ni^{b1} (115.54° vs. 111.23°) und Ni^{b2} (113.044° vs. 107.62°) (Tab. 17). In Abbildung 76 sind einige ausgewählte Molekülorbitale dargestellt. Diese Molekülorbitale weisen Mehrzentren- Ni-Ni-, Ni-S-Ni- sowie Ni-S-Bindungswechselwirkung unter Beteiligung der d-, und p-Orbitale auf.

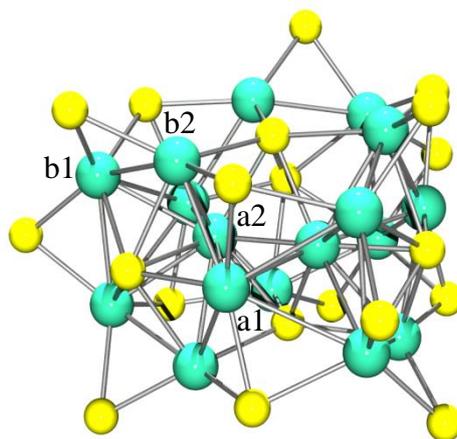


Abbildung 75: Abbildung der vier chemisch unterschiedlichen Nickel-Atome (a = verzerrt trigonal-planar, b = verzerrt tetraedrisch).

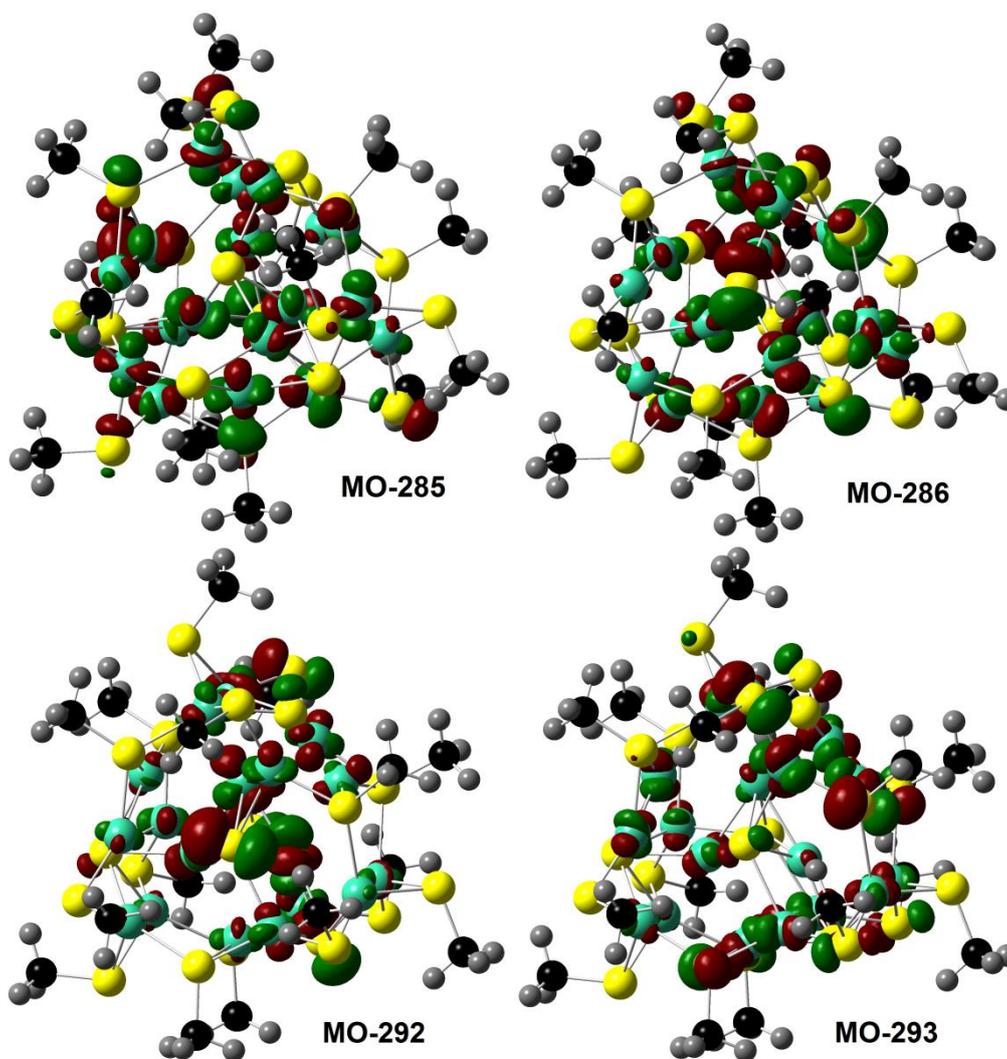


Abbildung 76: Darstellung ausgewählter Molekülorbitale von (29).

4.8.2 Das UV/Vis-Spektrum

Das Elektronenspektrum von (29), welches in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 77 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet. Das Spektrum zeichnet sich durch eine Bande bei $\lambda_{\max} = 630$, ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aus, die in diesem Bereich bei anderen niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster nicht beobachtet werden konnte. Die Verschiebung kann auch aufgrund des bathochromen Effekts im langwelligen Bereich des Absorptionsspektrums verursacht werden, da das verwendete THF eine geringere Polarität als Acetonitril bzw. Aceton hat.

Das Elektronenspektrum zeigt eine Bande bei 380 nm ($\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dieses Absorptionsmaximum kann vermutlich auf LMCT-Übergänge zurückgeführt werden. Ähnliche Übergänge sind in den Spektren der Komplexe (23) mit [$\lambda_{\max} = 263$ ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] und (26) mit [$\lambda_{\max} = 225$ ($\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] und (28) mit [$\lambda_{\max} = 331$ ($\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] ebenfalls vorhanden.

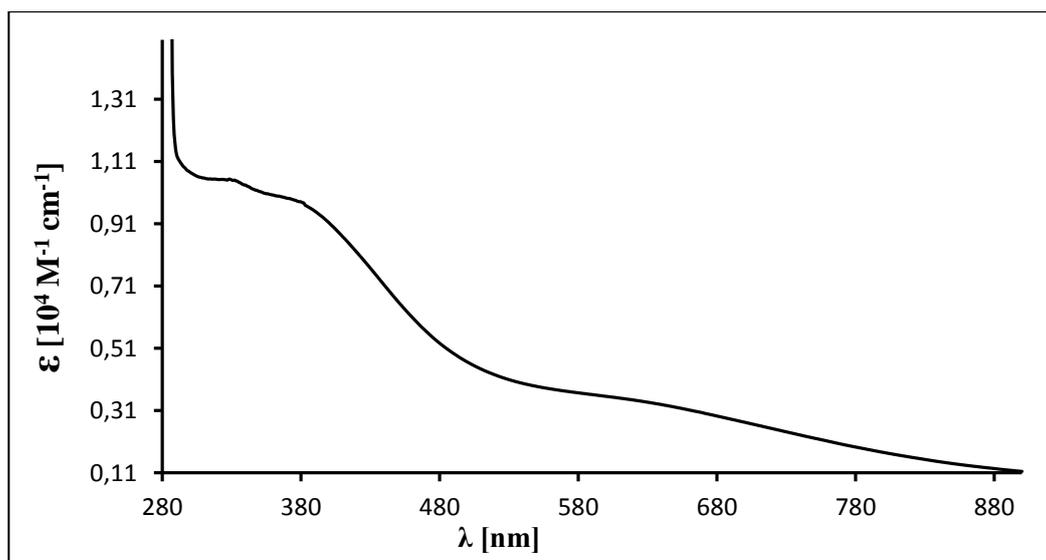


Abbildung 77: Das UV/Vis-Spektrum von (29) in THF.

4.8.3 Elektrochemische Untersuchung

Die cyclovoltammetrische Messungen vom neutralen siebzehnkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster $[\text{Ni}_{17}(\mu_6\text{-S})_5(\mu_3\text{-StBu})_3(\mu\text{-StBu})_{12}]$ (29) wurden in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 78 ist das Cyclovoltammogramm von (29) ($c_{\text{Komplex}}: 0.001 \text{ mol/l}$, $c_{\text{Leitsalz}}: 0.1 \text{ mol/l Bu}_4\text{NPF}_6$) im Bereich von -2000 mV bis +1500 mV dargestellt.

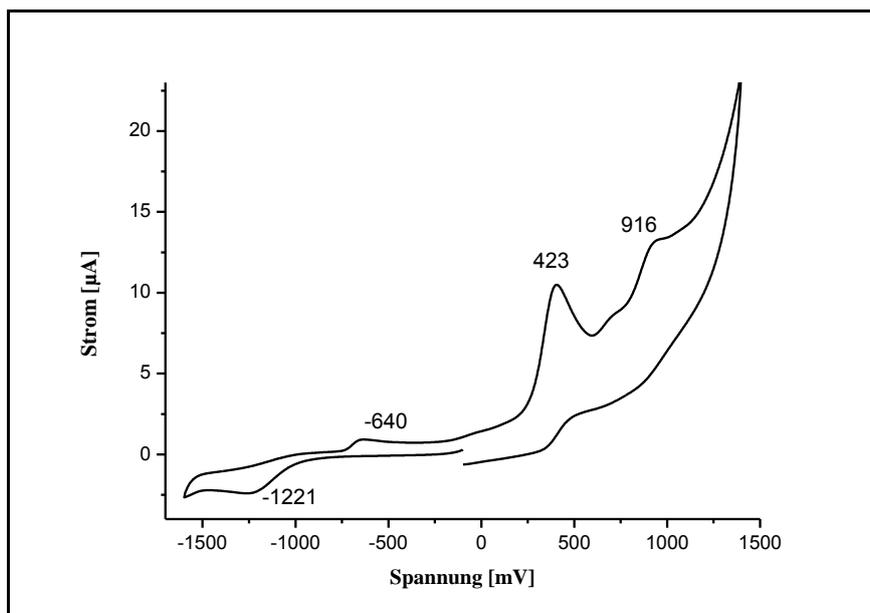


Abbildung 78: Das Cyclovoltammogramm von (29) im THF.

Das Spektrum zeigt im negativen Potentialbereich eine irreversible Redoxreaktion, wobei eine irreversible Reduktionsreaktion bei -1221 mV (gegen Ag/Ag^+ , Abb. 78) und eine irreversible Oxidationsreaktion bei -640 mV.

Im positiven Potentialbereich finden zwei irreversible Oxidationsreaktionen bei +423 mV und +916 mV statt. Diese Reaktionen können entweder auf eine Oxidation des Liganden oder auf die Zerstörung des Clusters zurückgeführt werden.

4.9 Der Zwanzigkerniger Komplex (30)

4.9.1 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Der Komplex $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu_2\text{-StBu})_{10}][\text{NEt}_4]_2$ (30) kristallisiert aus einem Methanol/Acetonitril-Gemisch in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $\text{P2}(1)/n$ mit zwei Formeleinheiten. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 16.7093(16)$, $b = 12.1225(11)$, $c = 23.475(2)$ Å sowie $\alpha = 90$, $\beta = 97.9$ und $\gamma = 90^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R1 = 0.0396$ und $wR2 = 0.0679$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.4 entnommen werden

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Molekül (**30**) ist eine ionische Verbindung, die aus einem Komplex-Anion $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}]^{2-}$ (**30a**) sowie zwei $[\text{NEt}_4]^+$ -Ionen besteht. Die Anordnung und der Aufbau der Atome sind in der Abbildung 79 dargestellt.

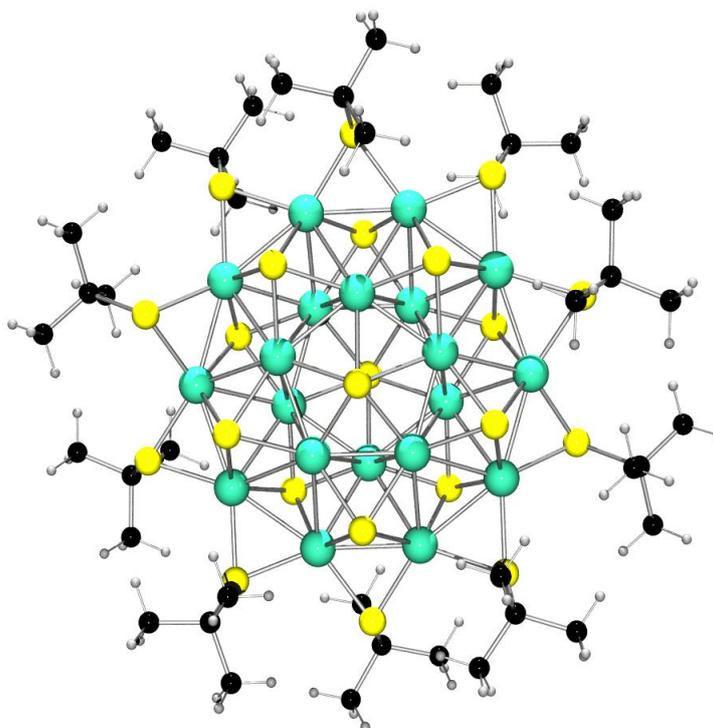


Abbildung 79: Struktur von Komplex $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}]^{2-}$ (**30a**).

Der Aufbau und die Atomanordnung des Anions (**30a**) sind völlig analog zum Anion der Komplexverbindung $[\text{Ni}_{20}\text{S}_{12}(\text{S}t\text{Bu})_{10}][\text{PNP}]_2$ ^[67] sowie isotyp zu $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}][\text{Na}_2(\text{POPh}_3)_6]$ ^[106]. Die Verbindungen, die bis jetzt von den niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Clustern beschrieben worden sind, von denen besitzt der Komplex (**30**) eine hohe Anzahl an Nickel-Atomen. Das Komplex-Anion (**30a**) besteht aus zwei Clustergerüsten. Ersteres besteht aus einem zyklischen zehnkernigen Nickel-Thiolat-Gerüst $[\text{Ni}_{10}(\text{S}t\text{Bu})_{10}]$, dessen zehn Ecken von jeweils einem Thiolat-Liganden ($\mu_2\text{-S}t\text{Bu}$) verbrückt sind (Abb. 81a). Diese Einheit liegt annähernd planar in einer Ebene. Das Komplex-Anion (**30a**) liegt auf einem kristallographischem Inverzionszentrum (C_i) (Abb. 80).

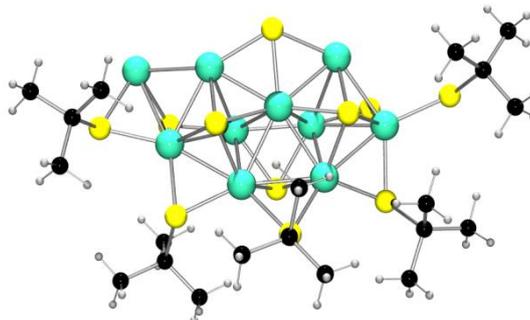


Abbildung 80: $\text{Ni}_{10}\text{S}_5(\text{SiBu})_5$ -Clustergerüst von (30a).

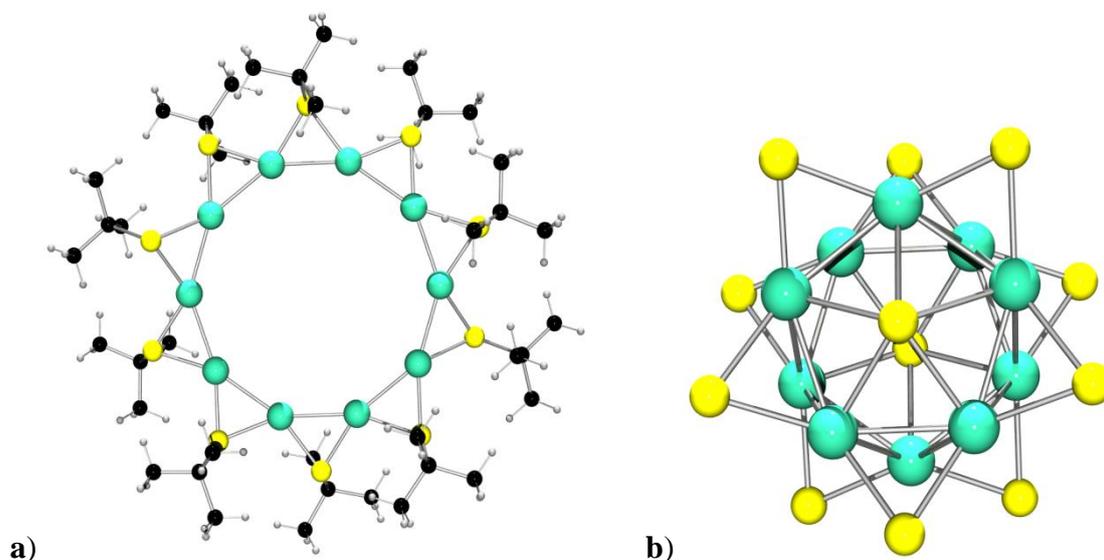


Abbildung 81: Struktur von (a) $[\text{Ni}_{10}(\mu_2\text{-SiBu})_{10}]$ -Einheit und (b) des $[\text{SNi}_5\text{S}_5]_2$ -Clustergerüsts in (30a).

Im Zentrum der zehnkernigen Einheit befinden sich zwei $[\text{SNi}_5\text{S}_5]$ -Clustergerüste, die sich oberhalb und unterhalb des zehnkernigen Rings anordnen (Abb. 81b). In der Mitte des $[\text{SNi}_5\text{S}_5]$ -Clustergerüsts liegt ein fünffach koordinierender Sulfid-Ligand ($\mu_5\text{-S}$) wie in **23a** und **24a**, woraus sich eine fünfseitige Pyramide $[\text{Ni}_5\text{S}]$ bildet. Zwei dieser Pyramiden $[\text{Ni}_5\text{S}]$ ordnen sich gegeneinander antiprismatisch an. Beide Pyramiden bilden zusammen ein verzerrtes Ikosaeder und bestehen aus einem Ni_{10}S_2 -Clustergerüst (Abb. 82). Solche pyramidalen Strukturen, kommen in Komplexen wie zum Beispiel $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]^{[107]}$ und $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ vor, bei denen Schwefelatome in wie z.B. in (30a) durch Selen sowie die *tert*-Butyl-Gruppe entsprechend durch Phosphin-Liganden sowie Methyl-Reste ersetzt wurden.

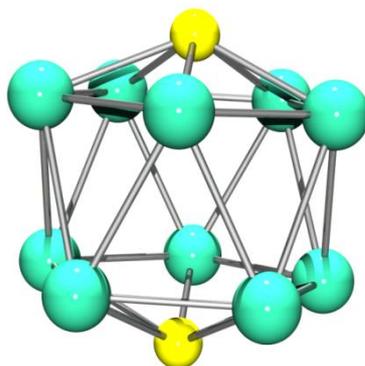


Abbildung 82: Struktur des Ni_{10}S_2 -Icosaeders.

Die Ausbildung des Komplex-Anions (**30a**) konnte durch eine komplexe Reaktion entstanden sein, da dessen Clustergerüst die μ_2 -*S*tBu-, μ_4 -*S*Sulfid- und μ_5 -*S*Sulfid-Liganden enthalten können. Die fünf Sulfid-Liganden des $[\text{SNi}_5\text{S}_5]$ -Clustergerüsts, die jeweils zwei Ni-Atome des Ni_5S -gerüsts mit des Ni_{10} -Rings über μ_4 -Koordination verbinden, liegen alternierend auf der Seite der Pyramidenspitze.

Tabelle 18: Ni-Ni-Abstände in (**30a**).

Ni-Ni-Bindungslänge [Å]					
$\text{Ni}_5\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}$		$\text{Ni}_{10}(\mu_2\text{-S}_{\text{Thiolat}})_{10}$		$\text{Ni}_5\mu_5\text{-S}_{\text{Sulfid}}\text{-Ni}_{10}(\mu_2\text{-S}_{\text{Thiolat}})_{10}$	
Ni(7)-Ni(9)	2.445(7)	Ni(1)-Ni(2)	2.580(8)	Ni(9)-Ni(3)	2.572(7)
Ni(9)-Ni(6A)	2.441(8)	Ni(2)-Ni(3)	2.550(7)	Ni(4)-Ni(7)	2.536(7)
Ni(6A)-Ni(8A)	2.431(8)	Ni(3)-Ni(4)	2.566(8)	Ni(5)-Ni(7)	2.545(7)
Ni(8A)-Ni(10A)	2.447(7)	Ni(4)-Ni(5)	2.563(8)	Ni(1A)-Ni(10A)	2.564(7)
Ni(10A)-Ni(7)	2.444(7)	Ni(5)-Ni(1A)	2.572(8)	Ni(2A)-Ni(10A)	2.571(7)
Ni(8)-Ni(6)	2.431(8)	Ni(2A)-Ni(1A)	2.580(8)	Ni(3A)-Ni(8A)	2.540(7)
Ni(6)-Ni(9A)	2.441(8)	Ni(2A)-Ni(3A)	2.550(7)	Ni(4A)-Ni(8A)	2.534(7)
Ni(9A)-Ni(7A)	2.445	Ni(4A)-Ni(3A)	2.566(8)	Ni(5A)-Ni(6A)	2.550(7)
Ni(7A)-Ni(10)	2.444(7)	Ni(4A)-Ni(5A)	2.563(8)	Ni(1)-Ni(6A)	2.573(7)
Ni(10)-Ni(8)	2.447(7)	Ni(1)-Ni(5A)	2.572(8)	Ni(2)-Ni(9)	2.551(7)
Mittelwert	2.442	Mittelwert	2.566	Mittelwert	2.554

Die Tabelle 18 zeigt eine Übersicht der Metall-Metall-Abstände, wobei die Ni-Ni-Abstände in **(30a)** zwischen 2.431 Å und 2.580 Å liegen können. Die mittlere Nickel-Nickel-Bindungslänge entlang der Kante des Fünfecks in den μ_5 -S_{Sulfid} Pyramiden beträgt 2.442 Å, welche im Vergleich zur Verbindung [Ni₂₀S₁₂(S*t*Bu)₁₀][PNP]₂ etwas länger ist, in welchem die mittlere Länge 2.423 Å beträgt. Der mittlere Ni-Ni-Bindungsabstand des äußeren zehngliedrigen Rings [Ni₁₀(S*t*Bu)₁₀] beträgt 2.566 Å. Dieser Abstand ist deutlich länger im Vergleich zu der inneren μ_5 -S_{Sulfid}-Pyramide, wobei dieser Ni-Ni-Bindungsabstand im Komplex [Ni₂₀S₁₂(S*t*Bu)₁₀][PNP]₂ im Mittel 2.552 Å beträgt. Die mittleren Ni-Ni-Bindungsabstände zwischen μ_5 -S_{Sulfid} Pyramiden und dem äußeren zehngliedrigen Ring [Ni₁₀(S*t*Bu)₁₀] beträgt 2.554 Å (Tabelle 18).

Die Nickel-Schwefel-Bindungslängen im Komplex **(30a)** liegen im Bereich von 2.198-2.566 Å. Der durchschnittliche Ni- μ_2 -S_{Thiolat}-Abstand im Komplexanion **(30a)** beträgt 2.226 Å. Die mittlere Bindungslänge von Ni- μ_5 -S_{Sulfid} und Ni- μ_4 -S_{Sulfid}, welche im Gegensatz zum Ni- μ_2 -S_{Thiolat}-Abstand erwartungsgemäß deutlich länger sind, betragen dementsprechend 2.253 Å und 2.249 Å. Während die restlichen beiden Bindungsabstände im Komplex [Ni₂₀S₁₂(S*t*Bu)₁₀][PNP]₂ 2.255 Å und 2.252 Å im Mittel lang sind. Eine Übersicht der Metall-Schwefel-Bindungsabstände ist in der Tabelle 19 gegeben.

Tabelle 19: Ni-S-Bindungslänge in (30a).

Ni-S-Bindungsabstände [Å]					
Ni- μ_5 -S _{Sulfid}		Ni- μ_2 -S _{Thiolat}		Ni- μ_4 -S _{Sulfid}	
Ni(9)-S(11A)	2.240(1)	Ni(5A)-S(4A)	2.242(1)	Ni(1)-S(6A)	2.310(1)
Ni(6)-S(11A)	2.254(1)	Ni(4A)-S(4A)	2.229(1)	Ni(5)-S(6A)	2.320(1)
Ni(7)-S(11A)	2.266(1)	Ni(4A)-S(3A)	2.241(1)	Ni(7A)-S(6A)	2.225(1)
Ni(8A)-S(11A)	2.254(1)	Ni(3A)-S(3A)	2.233(1)	Ni(10)-S(6A)	2.211(1)
Ni(10A)-S(11A)	2.250(1)	Ni(3A)-S(2A)	2.214(1)	Ni(7A)-S(8A)	2.223(1)
Ni(10)-S(11)	2.250(1)	Ni(2A)-S(2A)	2.219(1)	Ni(4A)-S(8A)	2.317(1)
Ni(7A)-S(11)	2.266(1)	Ni(2A)-S(1A)	2.200(1)	Ni(3A)-S(8A)	2.286(1)
Ni(9A)-S(11)	2.240(1)	Ni(1A)-S(1A)	2.217(1)	Ni(9A)-S(8A)	2.198(1)
Ni(6)-S(11)	2.254(1)	Ni(1A)-S(5)	2.231(1)	Ni(9A)-S(10A)	2.203(1)
Ni(8)-S(11)	2.254(1)	Ni(5)-S(5)	2.236(1)	Ni(6)-S(10A)	2.200(1)
Mittelwert	2.253	Mittelwert	2.226	Mittelwert	2.249

4.9.2 Elektrochemische Untersuchung

Die elektrochemischen Messungen vom zwanzigkernigen Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_{10}(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}][\text{NEt}_4]_2$ (**30**) wurden in MeCN bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 83 ist das Cyclovoltammogramm von (**30**) (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.1 mol/l Bu_4NPF_6) im Bereich von -1.500 mV bis +1500 mV dargestellt.

Im positiven Potentialbereich finden zwei irreversible Oxidationsreaktionen bei +756 mV und +1179 mV (gegen Ag/Ag^+) statt. Diese Reaktionen können entweder auf die Oxidation der Liganden oder auf die Zerstörung des Clusters zurückgeführt werden.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt im negativen Potentialbereich eine irreversible Reduktionsreaktion bei -781 mV, welche ein Folgepeak der irreversiblen Oxidationsreaktionen, die in positiven Potentialbereich beobachtet wurden, sein kann.

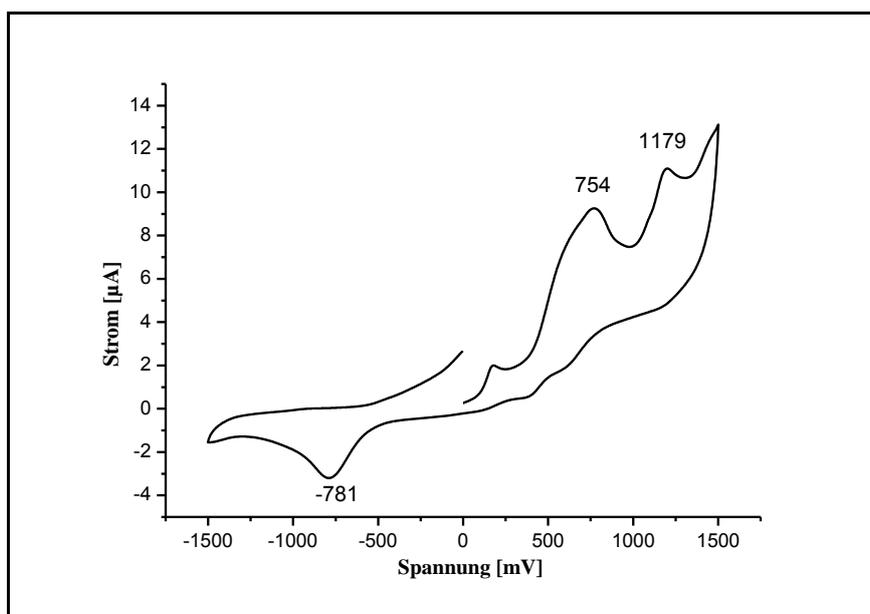


Abbildung 83: Das Cyclovoltammogramm von (**30**) im MeCN.

4.10 Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre

Zweikernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{Ph}_3\text{P})_n]$

($\text{R} = t\text{Oct}$, $n = 2$; $\text{R} = t\text{Bu}$, $n = 2$ und 3)

4.10.1 Motivation und synthetische Aspekte

Aufgrund der vorherigen Ergebnisse, dass elektronenreiche *tert*-Thiolate wie 2-Methyl-2-propanthiolate sowie *tert*-Octanthiolate in der Lage sind, das NiCl_2 unter milden Bedingungen zu reduzieren und dabei auch gemischtvalente faszinierende mehrkernige Nickel-Sulfid-Thiolat Komplexe stabilisieren können, haben wir die Reaktivität des Ni(II)-Precursors mit π -Akzeptor-Liganden wie Phosphinen als Co-Liganden gegenüber verschiedener *tert*-Thiolat-Liganden untersucht. Die π -Akzeptor-Liganden können im Vergleich zu einem reinen Thiolatligandentheoretisch die Reduktion des Nickels begünstigen.

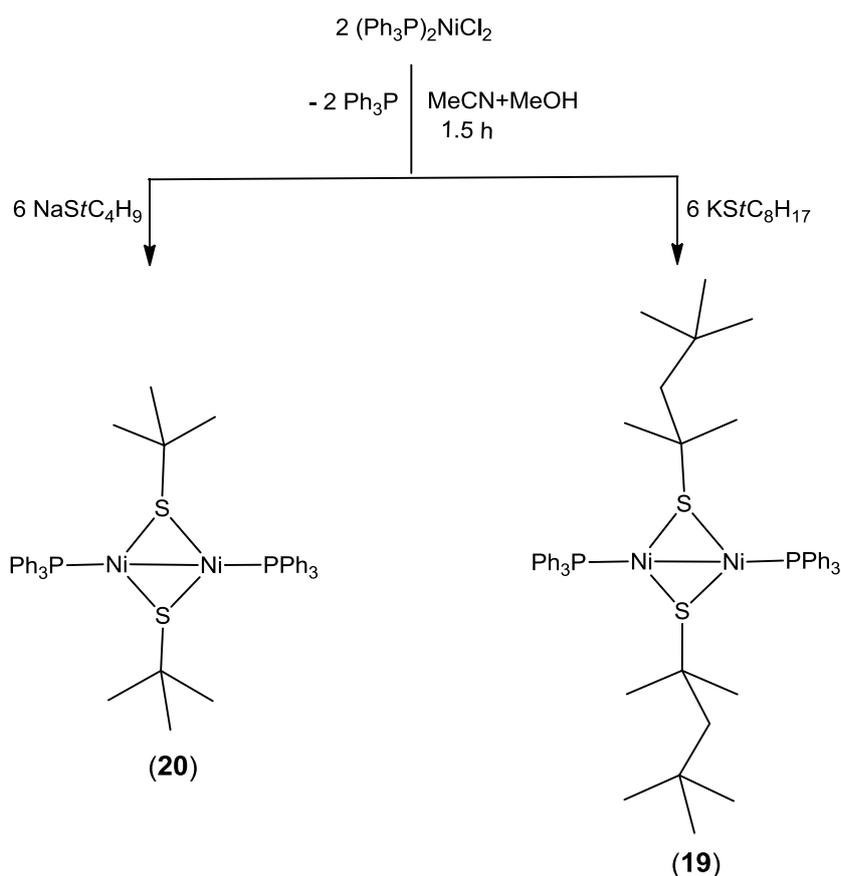


Abbildung 84: Die Synthese von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}t\text{Oct})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (19) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}t\text{Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (20).

Es wurden Reaktionen mit *tert*-Octanthiolat bzw. *tert*-Butanthiolat mit $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ (11)^[108-112] durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Liganden nicht nur zur Reduktion des Nickel(II)-Precursors führen, sondern dabei auch niedervalente zweikernige Nickel-Thiolat-

Phosphin-Komplexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**19**) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**20**) mit einer ungewöhnlichen Koordination des Nickels stabilisieren können (Abb. 84). Die Synthese solcher Komplexe erfolgt in einem Überschuss von Thiolat in einer Mischung von Acetonitril und Methanol (10:1). Die Reduktion des Nickels könnte durch überschüssiges Thiolat nach folgender Redoxreaktion abgelaufen sein.

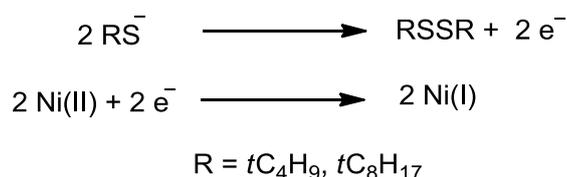


Abbildung 85: Die Redoxreaktion des Nickels bzw. der Liganden.

Die beiden reduzierten zweikernigen Komplexe (**19**, **20**) fallen als olivgrünes Pulver aus. Die strukturelle Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse, jedoch konnte von (**20**) kein kristallines Material gewonnen werden. Der Komplex (**19**) kann quantitativ synthetisiert werden, während (**20**) in einer 85%igen Ausbeute erhalten wurde. Die Verbindung (**19**) wurde aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in C_6D_6 durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von (**19**) erscheinen die Methylprotonen der $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ und $\text{SC}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe des *tert*-Octanthiolats bei 0.98 ppm und 1.39 jeweils als Singulett. Das ^{31}P -NMR zeigt Signale von $(\text{PPh}_3)_2$ in den Verbindungen (**19**) und (**20**) bei 25.38 ppm und 24.00 ppm. Diese Phosphor-Peaks sind im Vergleich zu freien Phosphinen erwartungsgemäß deutlich tief-feld verschoben, sind aber vergleichbar mit den in der Literatur dokumentierten Signalen. Das CI-Massenspektrum von (**19**) zeigt die wichtigsten Fragmente bei 262 m/z (Ph_3P), 145 m/z ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}$) sowie 113 m/z ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2$), wobei das EI-Massenspektrum von (**20**) zusätzliche Fragmentierungsmuster bei 294 m/z ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Ni}_2\text{S}_2$), 262 m/z (Ph_3P), 185 m/z (Ph_2P) und 77 m/z (Ph) aufzeigt.

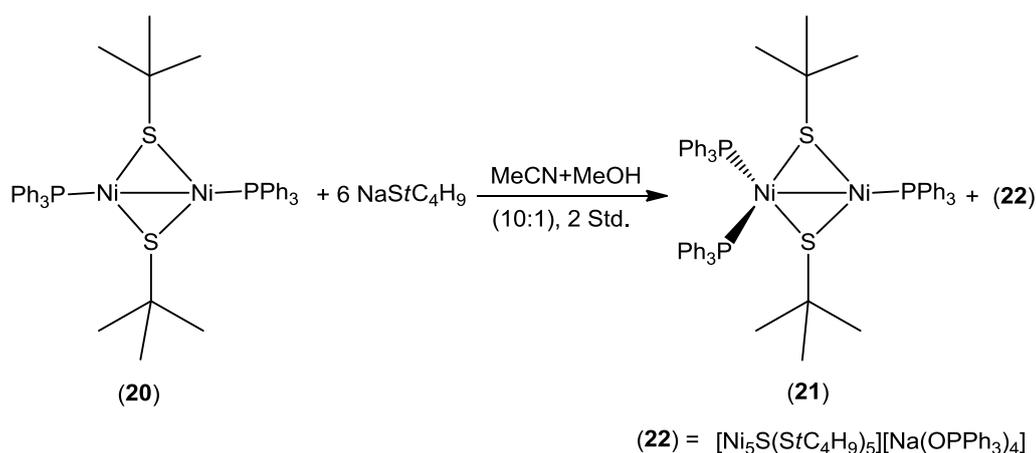


Abbildung 86: Die Umsetzung von (20) mit dem *tert*-Butanthiolat-Liganden in MeCN und MeOH.

Da das primäre Ziel meiner Doktorarbeit die Synthese der niedervalenten Nickel-Komplexe mit reiner Thiolat-Ligandensphäre ist, sollte versucht werden die Phosphor-Liganden von den Komplexen (19) und (20) gegen Thiolat-Liganden zu ersetzen. Dafür wurde der Komplex (20) als Edukt mit überschüssigem *tert*-Butanthiolat in einer Mischung aus Acetonitril und Methanol (10:1) umgesetzt. Es entstanden dabei zwei Komplexe. $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21) wurde in Form roter Kristalle und $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StBu})_5][\text{Na}(\text{OPPh}_3)_4]$ (22) als schwarze Kristalle isoliert (Abb. 86). Die Oxidation des Triphenylphosphins zum Triphenylphosphinoxid erfolgte wahrscheinlich während der Kristallisation durch Luftsauerstoff, der durch den Schliff in das Reaktionsgefäß eingedrungen ist.

Der Komplex (21) ist ein unsymmetrischer neuer niedervalenter Komplex mit Thiolat- und Phosphor-Ligandensphäre, wohingegen die Verbindung (22) bereits in der Literatur als (13) bekannt ist.^[68, 69]

4.10.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Der Komplex (19) kristallisiert aus einem Toluol/Acetonitril-Gemisch in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P-1. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.071(6)$, $b = 14.117(7)$, $c = 16.749(8)$ Å sowie $\alpha = 110.943(8)$, $\beta = 98.234(9)$ und $\gamma = 98.474(10)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R1 = 0.0583$ und $wR2 = 0.0764$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.5 entnommen werden

Strukturbeschreibung und Diskussion

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus der Lösung von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}t\text{Oct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) in Toluol durch Überschichten mit Acetonitril erhalten werden. Die molekulare Struktur von (**19**) wurde in Abbildung 87 dargestellt. Der Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}t\text{Oct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) ist ein neutraler Komplex und hat ein kristallographisches Inversionszentrum. Jedes Nickelatom in (**19**) hat eine ungewöhnlich trigonal-planare Koordination und ist von jeweils zwei verbrückenden *tert*-Octanthiolat-Liganden und einem terminalen Triphenylphosphin-Ligand umgeben. Die beiden verbrückenden Thiolate der *tert*-Octanthiolat-Gruppen gestalten sich so, dass sie je oberhalb und unterhalb der Ni_2S_2 -Ebene liegen. Der mittlere Bindungswinkel von Ni(1) und Ni(2) beträgt entsprechend 119.79° und 119.92° .

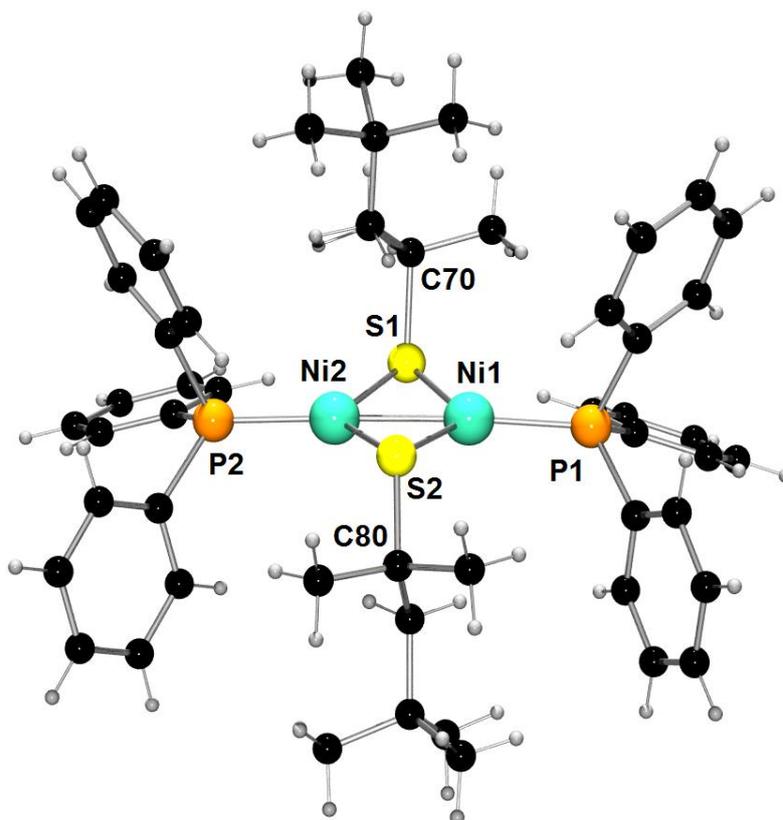


Abbildung 87: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}t\text{Oct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**).

Der Ni_2S_2 -Ring ist nahezu planar und die Summe der vier Innenwinkel beträgt 358.21° . Die mittleren Ni-S-Bindungsabstände im Ni_2S_2 -Rhombus betragen 2.174 \AA , welche etwas kürzer sind im Vergleich zu Komplexen wie (**20**),^[73] (**21**)^[74] und (**22**)^[74] und (**25**)^[75], wo die Ni-S-Bindungslängen entsprechend 2.238 \AA , 2.205 \AA und 2.179 \AA bzw. 2.207 \AA betragen.

4.10 Niedervalente Nickel-Komplexe mit S- und P-Ligandensphäre

Die äußere P1-Ni-S1°- und P1-Ni1-S2°-Bindungswinkel von 122.98° sind gleich. Diese Bindungswinkel sind kleiner im Vergleich zu P2-Ni2-S1 und größer zu P2-Ni2-S2, wo diese Bindungswinkel entsprechend bei 125.46° und 120.6° liegen (Tab. 20).

Tabelle 20: Metall-Liganden-Bindungswinkel des Komplexes (**19**).

Ausgesuchte Bindungswinkel [°]			
S(1)-Ni(1)-S(2)	113.41(9)	P(2)-Ni(2)-S(2)	120.61(9)
S(1)-Ni(2)-S(2)	113.70(9)	Ni(2)-S(1)-Ni(1)	65.82(8)
P(1)-Ni(1)-S(1)	122.98(10)	Ni(2)-S(2)-Ni(1)	65.28(8)
P(2)-Ni(2)-S(1)	125.46(10)	P(1)-Ni(1)-S(2)	122.98(10)

Die Ni-Ni-Bindungslängen im Komplex (**19**) betragen im Mittel 2.355 Å. Diese kürzeren Metall-Metall-Bindungen spiegeln sich im NMR-Spektrum wieder, da das paramagnetische Verhalten der beiden Ni(I)-Zentren aufgrund der Beteiligung der ungepaarten Elektronen an der Ni-Ni-Bindung aufgehoben wurde. Diese Ni-Ni-Bindungslänge ist kürzer im Vergleich zu Komplexen wie [Ni(Ph₂P(o-C₆H₄)SCH₃)₂] (**21**, 2.4274(12) Å)^[66], [Ni₂(μ-S-2-Biphenyl)(μ-H)(dippe)₂] (**25**, 2.512 Å)^[75], Ni(SDxp)(μ-SDxp)Ni(PPh₃) (**24**, 2.424 Å)^[73] und anderen zweikernigen Nickel-Komplexen.^[113-117] Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Metall-Metall und Metall-Liganden-Abstände des Komplexes (**19**).

Bindungslänge [Å]			
Ni(1)-P(1)	2.133(3)	Ni(2)-P(2)	2.143(3)
Ni(1)-S(1)	2.166(2)	Ni(2)-S(1)	2.166(2)
Ni(1)-S(2)	2.185(2)	Ni(2)-S(2)	2.178(2)
Ni(1)-Ni(2)	2.355(3)		

Die Ni(1)-S(2)-, bzw. Ni(2)-S(2)-Bindungslänge betragen entsprechend 2.178(2) Å und 2.185(2) Å, welche im Vergleich zu den Ni(1)-S(1)- bzw. Ni(2)-S(1)-Bindungsabständen (2.166(2) Å) größer sind. Der mittlere Ni-S-Bindungsabstand von (**19**) beträgt 2.174 Å. Dieser Metall-Schwefel-Abstand ist größer zu der terminalen Metall-Phosphor-Ligand, wobei die

mittlere Ni-P-Bindungslänge bei 2.138 Å liegt. Vergleichsweise kürzer ist die Ni(1)-P(1)-Bindungslänge mit 2.133(3) Å im Gegensatz zur Ni(1)-P(2)-Bindungslänge mit 2.143(3) Å.

4.10.3 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnung der Struktur $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S/Oct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) wurde durchgeführt. Ein Vergleich dieser Daten mit den Werten der Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse zeigt eine generelle Übereinstimmung der Metall-Metall- bzw. Metall-Liganden-Bindungsabständen. Die Ni-Ni-Abstände in der optimierten Struktur betragen 2.341 Å im Vergleich zu der Röntgenstruktur mit 2.355 Å. DFT-Berechnungen zeigen etwas größere Ni-S-Bindungsabstände mit 2.208 Å, wobei diese Abstände in der Röntgenstruktur bei 2.174 Å liegen (Tab. 22).

Tabelle 22: Ausgewählte mittlere Bindungslänge von Röntgen- und optimierte DFT-Strukturdaten des (**19**).

Bindungslänge [Å]*	Röntgen	DFT
Ni-Ni	2.355	2.341
Ni-S	2.174	2.208
Ni-P	2.138	2.200

* Mittelwerte

Einige ausgewählte Molekülorbitale von (**19**) sind in Abbildung 88 dargestellt. Die Molekülorbitale 240, 241 und 247 zeigen Nickel-Schwefelwechselwirkungen im Ni_2S_2 -Vierring. Die Orbitale 242 sowie 244 zeigen Beiträge zum Ni-Ni-Bindungscharakter und deren Wechselwirkungen mit dem terminalen P-Liganden.

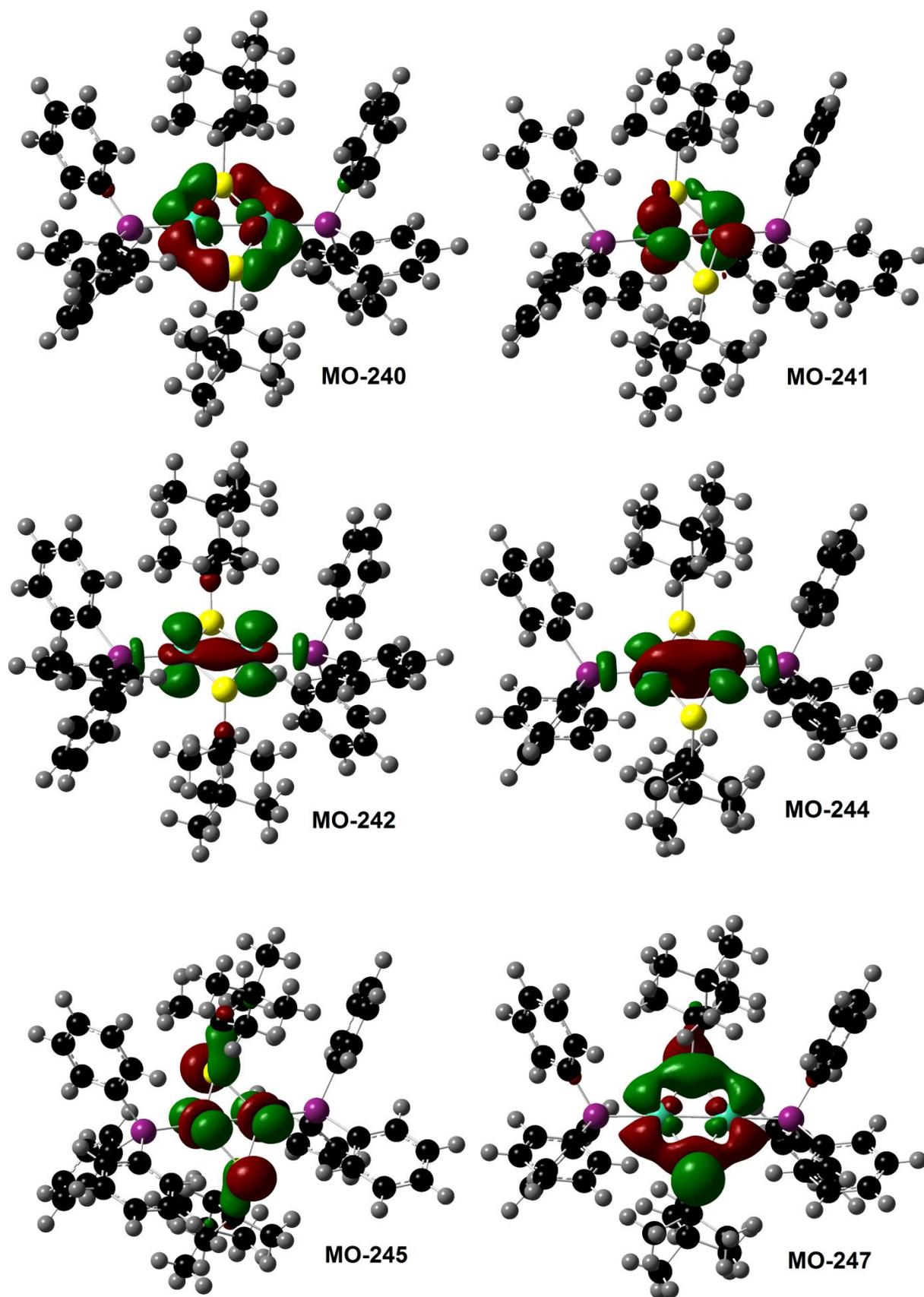


Abbildung 88: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (19).

4.10.4 Die UV/Vis-Spektren von (19) und (20)

Die Elektronenspektren von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**), die in einem Bereich von 200-900 nm in THF aufgenommen wurden, sind in Abbildung 89 dargestellt. Die Spektren der beiden Komplexe zeichnen sich erwartungsgemäß durch ähnliche Banden aus, da die beiden Verbindungen einen ähnlichen Strukturtyp haben.

Das Elektronenspektrum von (**19**, rote Linie) zeigt drei Schultern bei 368 nm ($\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 483 nm ($\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 605 nm ($\epsilon = 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die erste Schulter kann vermutlich auf LMCT-Übergang zurückgeführt werden, wobei die letzten zwei Schultern (483 nm und 605 nm) aufgrund der schwachen Extinktionen zu d-d-Übergängen zugeordnet werden können.

Weiterhin können in den UV/Vis-Spektren von (**20**, schwarze Linie) drei Schultern bei 373 nm ($\epsilon = 1750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 486 nm ($\epsilon = 800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 610 nm ($\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Aufgrund des ähnlichen Aussehen von Elektronenspektrum von (**20**) können diese Übergänge ähnlich interpretiert werden, da im UV/Vis-Spektrum des Liganden (*NaStBu*) in MeCN und MeOH (10:1) eine Bande bei 240 nm ($2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erscheinen. Ansonsten sind die Spektren der beiden Komplexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**) bandenarm.

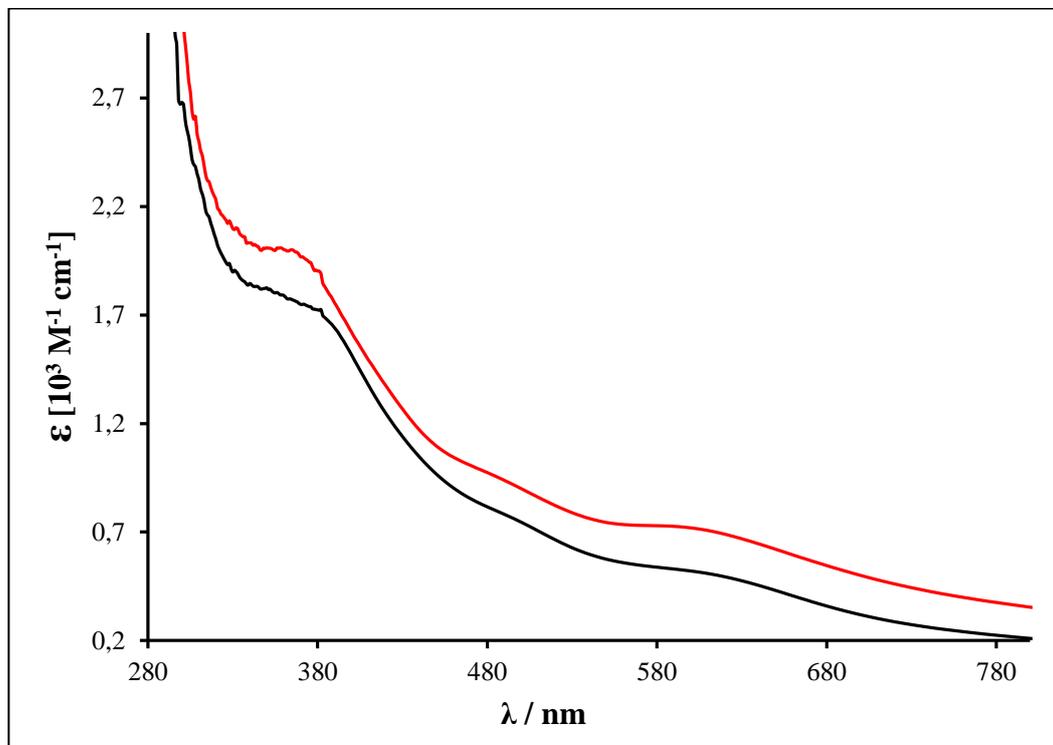


Abbildung 89: Die UV/Vis-Spektren von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) Rot und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**) Schwarz, in THF.

4.10.5 Elektrochemische Untersuchung von (19) und (20)

Die cyclovoltammetrischen Messungen von neutralen zweikernigen Nickel-Komplexen des Typs $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{PrOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{PrBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**) wurden in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 90 und 91 sind deren Cyclovoltammogramme (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.1 mol/l Bu_4NPF_6) im Bereich von -2500 mV bis +2000 mV dargestellt.

Die Cyclovoltammogramme der beiden Komplexe sind aufgrund des gleichen Strukturtyps ähnlich ausgeprägt. Das Spektrum von (**19**) zeigt im negativen Potentialbereich zwei irreversible Peaks bei -591 mV und -1536 mV (gegen Ag/Ag^+ , Abb. 90), wobei im Cyclovoltammogramm von (**20**) ein irreversibler Peak bei -1042 mV (gegen Ag/Ag^+ , Abb. 91) erscheint.

Im positiven Potentialbereich finden jeweils eine Oxidationsreaktion von (**19**) und (**20**) entsprechend bei +1042 mV und +640 mV statt. Diese Reaktionen können auf die Oxidation der Liganden und folglich die Zerstörung der Komplexe zurückgeführt werden.

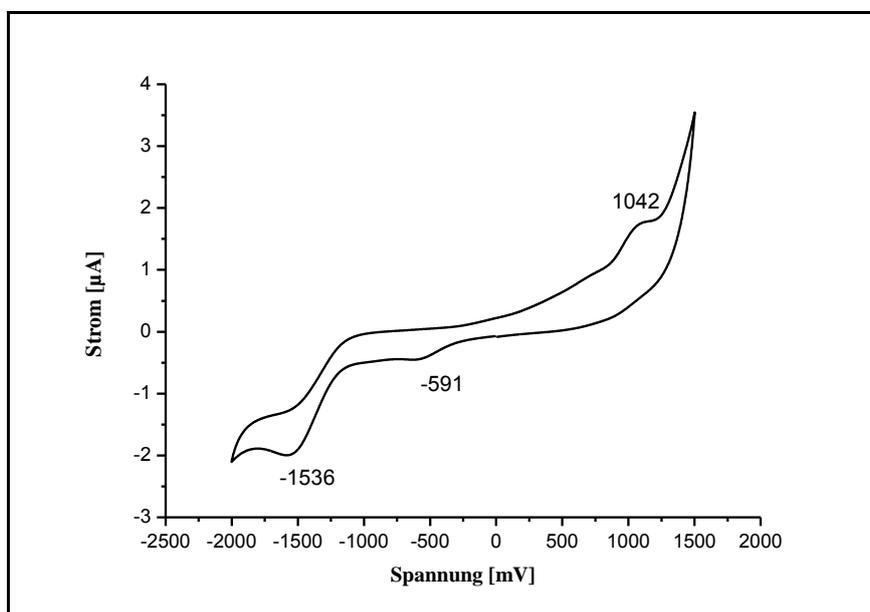


Abbildung 90: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{PrOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**) im THF.

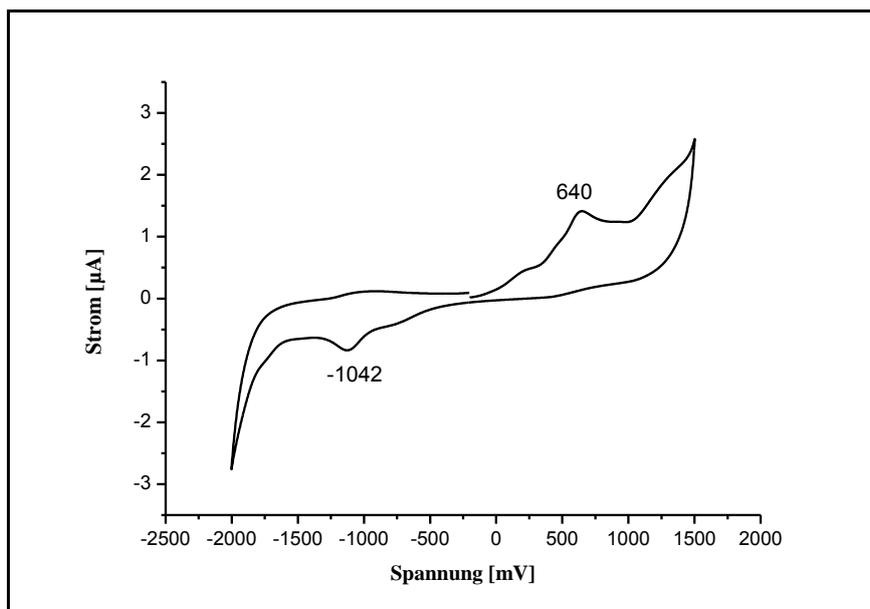


Abbildung 91: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SiBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**20**) im THF.

4.11.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Der Komplex (**21**) kristallisiert aus einem Acetonitril/Methanol-Gemisch in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 13.409(4)$, $b = 15.474(5)$, $c = 15.504(4)$ Å sowie $\alpha = 90.599(6)^\circ$, $\beta = 100.942(5)^\circ$ und $\gamma = 102.264(6)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R1 = 0.0517$ und $wR2 = 0.0798$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.6 entnommen werden

Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SiBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) ist ein unsymmetrischer neutraler Komplex und besteht aus $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SiBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ und drei nicht koordinierenden Acetonitril-Molekülen. Die molekulare Struktur von (**21**) wurde in Abbildung 92 dargestellt. Wie aus der Kristallstruktur ersichtlich ist, ist das eine Nickel-Zentrum $[\text{Ni}(1)]$ in einer ungewöhnlichen trigonal-planaren Koordinationsumgebung, welche von zwei verbrückenden *tert*-Butanthiolat-Liganden und einem terminalen Triphenylphosphin-Ligand erreicht wird. Die mittlere L-Ni(1)-L-Winkel (L = S, P) liegt bei 120° und entspricht einem trigonal-planaren Winkel. Das zweite Nickel-Zentrum $[\text{Ni}(2)]$ im dinuklearen Cluster ist annähernd tetraedrisch von zwei verbrückenden *tert*-Butanthiolat-Liganden und zwei terminalen Triphenylphosphin-Liganden koordiniert. Der mittlere L-Ni(2)-L-Winkel (L = S, P) liegt bei 108.08° und ist etwas verzerrt im Vergleich zum tetraedrischen Bindungswinkel von 109.80° .

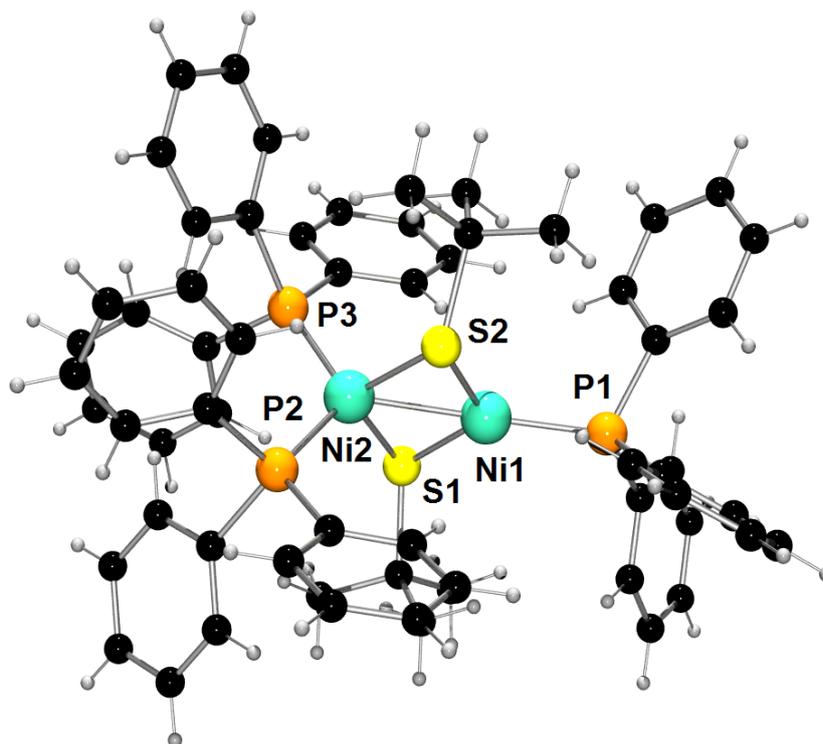


Abbildung 92: Die Struktur von Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**).

Die beiden μ -Thiolate der *tert*-Butanthiolat-Gruppen ordnen sich so an, dass sie je oberhalb und unterhalb der Ni_2S_2 -Ebene liegen. Die Ni_2S_2 -Ring ist planar und die Summe der vier Innenwinkel beträgt 360.01° . Die P-Ni-S-Bindungswinkel im Komplex (**21**) sind sehr unterschiedlich, welche in Tabelle 24 aufgelistet sind und liegen im Bereich von $97.51(6)$ - $124.83(7)^\circ$. Im Gegensatz zu dem Komplex (**19**) sind die äußeren P1-Ni-S1°- und P1-Ni1-S2°-Bindungswinkel im Komplex (**21**) unterschiedlich groß und liegen entsprechend bei $119.32(7)^\circ$ und $124.83(7)^\circ$. Diese Bindungswinkel sind größer im Vergleich zu dem P-Ni2-S-Bindungswinkel (Tab. 23). Allerdings sind die Werte der P2-Ni2-S2-, P3-Ni2-S1-Bindungswinkel (97.516° , 98.996°) und P2-Ni2-S1-, P3-Ni2-S2-Bindungswinkel (116.66° , 116.45°) vergleichbar gleich geblieben.

Tabelle 23: Metall-Liganden-Bindungswinkel von Komplex (**21**).

Bindungswinkel [°]			
S(1)-Ni(1)-S(2)	115.84(6)	Ni(1)-S(2)-Ni(2)	66.59(5)
S(1)-Ni(2)-S(2)	110.80(6)	S(2)-Ni(2)-P(3)	116.44(6)
P(1)-Ni(1)-S(1)	119.32(7)	S(1)-Ni(2)-P(3)	98.99(6)
S(1)-Ni(2)-P(2)	116.65(6)	P(2)-Ni(2)-P(3)	117.33(6)
P(2)-Ni(2)-S(2)	97.51(6)	Ni(1)-S(1)-Ni(2)	66.76(5)
P(1)-Ni(1)-S(2)	124.83(7)		

Die Nickel-Schwefelbindungsängen in Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) liegen im Bereich von 2.173(2)-2.242(2) Å. Der mittlere Ni-S-Bindungsabstand im Ni_2S_2 -Rhombus beträgt 2.208 Å, welcher etwas größer ist im Vergleich zu Komplexen wie $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**19**), $[\text{Ni}(\text{SCH}_3)_2(\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4))]$ (**21**)^[74] und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{STip})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**22**)^[73], wo die Ni-S-Bindungsängen entsprechend 2.174 Å, 2.205 Å, 2.179 Å und 2.157 Å betragen. Der Ni-S-Abstand (2.208 Å) des Komplexes (**21**) ist etwas kleiner im Vergleich zu $[\text{Ni}(\text{SDmp})(\text{Ph}_3\text{P})]$ (**20**)^[73], $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{SPh})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ ^[118], $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ ^[119] wo die Ni-S-Bindungsängen entsprechend 2.238 Å, 2.253 Å und 2.237 Å betragen.

Tabelle 24: Metall-Metall und Metall-Liganden-Bindungsabstände von Komplex (**21**).

Bindungslänge [Å]			
Ni(1)-P(1)	2.140(2)	Ni(2)-S(1)	2.238(2)
Ni(1)-S(1)	2.173(2)	Ni(2)-P(2)	2.241(2)
Ni(1)-S(2)	2.179(2)	Ni(2)-S(2)	2.242(2)
Ni(1)-Ni(2)	2.426(2)	Ni(2)-P(3)	2.244(1)

Die Ni-Ni-Bindungslänge im Komplex (**21**) beträgt 2.426(2) Å. Diese Ni-Ni-Bindungslänge ist größer im Vergleich zu Komplexen wie (**19**, 2.355(2) Å), (**22**, 2.335 Å), $[\text{Ni}(\text{SDxp})(\mu\text{-}i\text{SDxp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**24**, 2.424 Å)^[73], $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{Me})_2]$ (2.391 Å)^[114], $[\text{Ni}_2(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{Cp})_2]$, (2.407 Å)^[116] und ist kleiner als die Ni-Ni-Bindungslängen in Komplexen wie

$[\text{Ni}_2(\mu\text{-S-2-BiphenylAr})(\mu\text{-H})(\text{dippe})_2]$ (**25**, 2.512 Å)^[75], $[\text{Ni}_2(\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3\text{-2-S})_2(o\text{-C}_6\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3\text{-2-SH}))]$ (2.580 Å)^[120] und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tPr})_2]$ (2.50 Å)^[115]. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Die Ni(1)-S(1)-, bzw. Ni(1)-S(2)-Bindungsabstände betragen entsprechend 2.173(2) Å und 2.179(2) Å und sind kleiner im Vergleich zu den Ni(2)-S(1)-, bzw. Ni(2)-S(2)-Bindungsabständen, welche entsprechend bei 2.238(2) Å und 2.242(2) Å liegen. Die mittlere Ni-P-Bindungslänge beträgt 2.208 Å und ist gleich zu der mittleren Ni-S-Bindungslänge (2.208 Å). Im Gegensatz dazu sind im Komplex (**19**) die terminalen Ni-P-Bindungsabstände im Vergleich zu den verbrückenden Ni-S-Bindungsabständen lang (Die Ni(1)-P(1)-Bindungslänge von 2.140(2) Å ist kürzer im Vergleich zu der Ni(2)-P(2)- und der Ni(2)-P(3)-Bindungslänge aufgrund des Platzbedarfes, wobei die letzten beiden Nickel-Phosphorbindungsabstände entsprechend bei 2.241(2) und 2.244(2) Å liegen (Tabelle 24).

4.11.3 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rerechnung der Struktur (**21**) wurde durchgeführt. Ein Vergleich dieser Daten mit den Werten der Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse zeigt eine gewisse Abweichung in den Metall-Liganden-Bindungslängen. Im Gegensatz dazu sind die Metall-Metall-Abständen gut übereinstimmt. Die Ni-Ni-Abstände in der optimierten Struktur betragen 2.413 Å im Vergleich zu der Röntgenstruktur mit 2.426 Å. DFT-Rerechnungen zeigen im Vergleich zur Röntgenstruktur größere Ni-S-Bindungsabstände (2.251 Å vs. 2.208 Å) bzw. Ni-P-Bindungsabstände (2.317 Å vs. 2.208 Å) (Tab. 25).

Tabelle 25: Ausgewählte mittlere Bindungslängen aus der Röntgenstrukturanalyse- und optimierte DFT-Strukturdaten von (**21**).

S-Ni-S-Winkel [Å]*	Röntgen	DFT
Ni-Ni	2.426	2.413
Ni-S	2.208	2.251
Ni-P	2.208	2.317

* Mittelwerte

Einige ausgewählte Molekülorbitale von (21) sind in Abbildung 93 dargestellt. Die Molekülorbitale 276, 277 und 278 zeigen Beiträge zur zwei Zentren bzw. vier Zentren Wechselwirkungen von Metall-Metall und Metall-Liganden. Die Orbitale 282 und 283 treten in der fünf Zentren Wechselwirkungen unter Beteiligungen der Ni-Ni-, Ni-P- bzw. Ni-S-Atomen, wobei das Orbital 285 bei der antibindende Wechselwirkungen beteiligt ist.

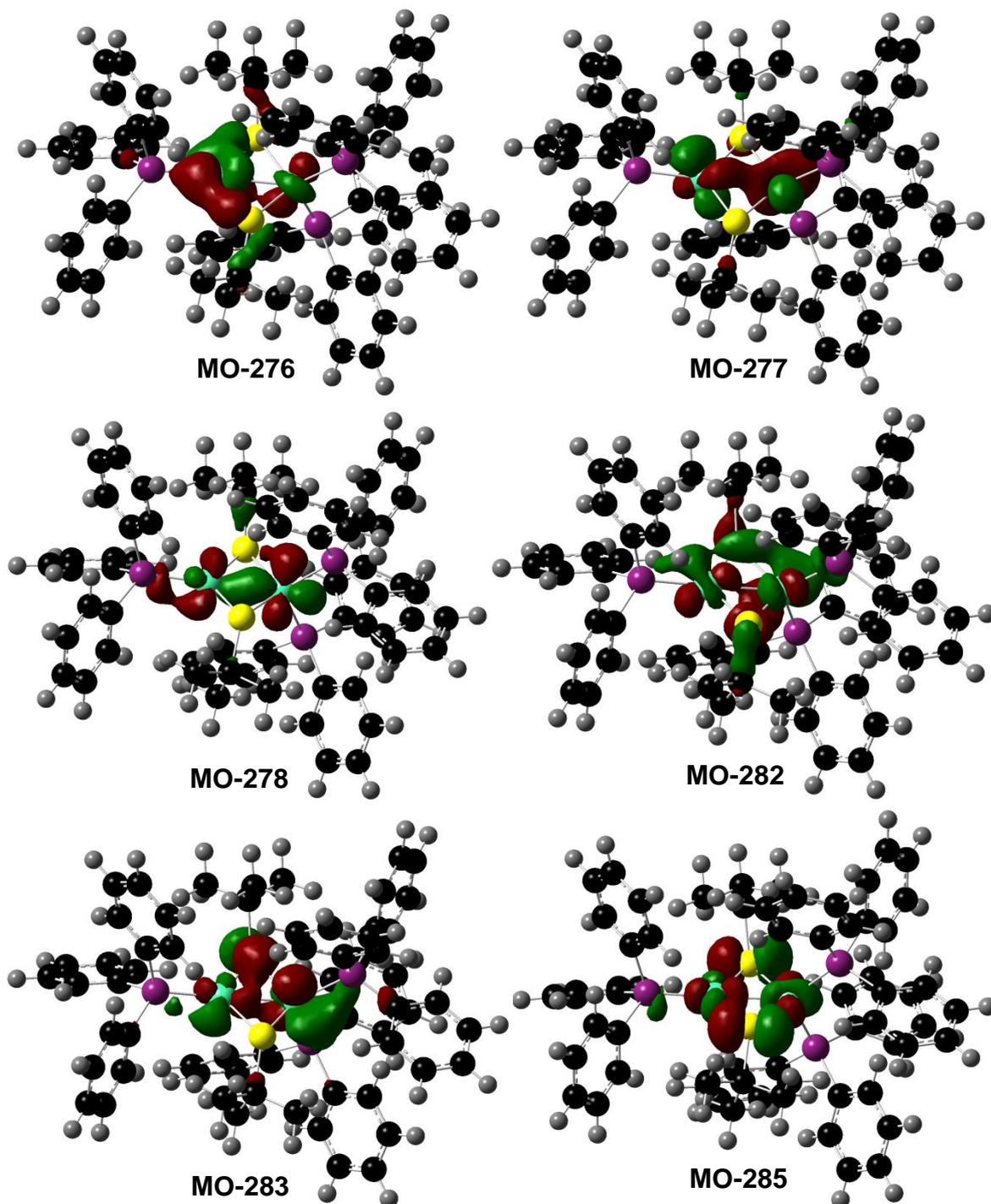


Abbildung 93: Darstellung der ausgewählten Molekülorbitale von (21).

4.11.4 Das UV/Vis-Spektrum von (21)

Das Elektronenspektrum von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**), das in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 94 dargestellt. Das UV/Vis-Spektrum zeigt drei Übergänge bei 239 nm ($\epsilon = 18000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 265 nm ($\epsilon = 16500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 360 nm ($\epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Das Elektronenspektrum von (**21**) ähnelt sich beim letzten Peaks von $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ mit dem Elektronenspektrum von (**19**, $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ und **20**, $\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$ Abb. 89). Das Elektronenspektrum zeichnet sich im Vergleich (**19** und **20**) durch zwei neue Banden im hohen energetischen Bereich bei 265 nm und 239 nm aus.

Man beobachtet, dass im UV/Vis-Spektrum von (**21**) keine Absorptionsbanden im Bereich über 400 nm erscheinen wurde und unterscheidet sich zu (**19**, **20**), wobei deren Elektronenspektren über 400 nm jeweils zwei Absorptionsbanden haben.

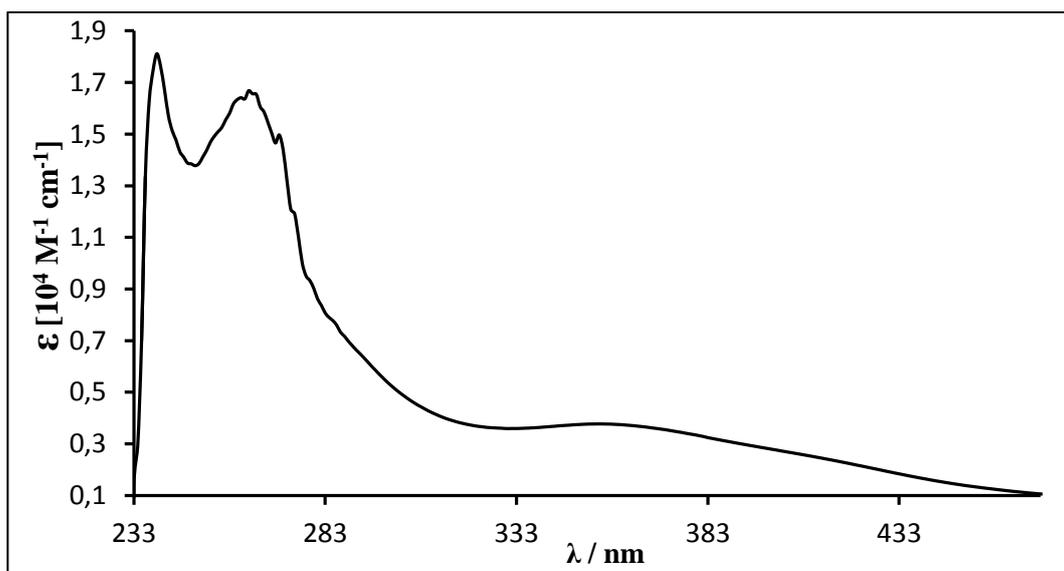


Abbildung 94: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) in MeCN.

4.11.5 Elektrochemische Untersuchung von (21)

Cyclovoltammetrische Messungen von den neutralen unsymmetrischen zweikernigen Nickel-Komplexen des Typs $[\text{Ni}_2(\mu\text{-}i\text{Bu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) wurden in MeCN bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm ($c_{\text{Komplex}}: 0.001 \text{ mol/l}$, $c_{\text{Leitsalz}}: 0.1 \text{ mol/l Bu}_4\text{NPF}_6$) ist im Bereich von -600 mV bis +1200 mV in Abbildung 95 dargestellt.

Das Cyclovoltammogramm von **(21)** zeigt im positiven Potentialbereich zwei irreversible Oxidationsreaktion bei +396 mV und +655 mV (gegen Ag/Ag^+). Diese Reaktionen können auf die Oxidation der Liganden sowie auf die Zerstörung des Komplexes zurückgeführt werden. Ferner ist im negativen Potentialbereich kein Peak zu beobachten

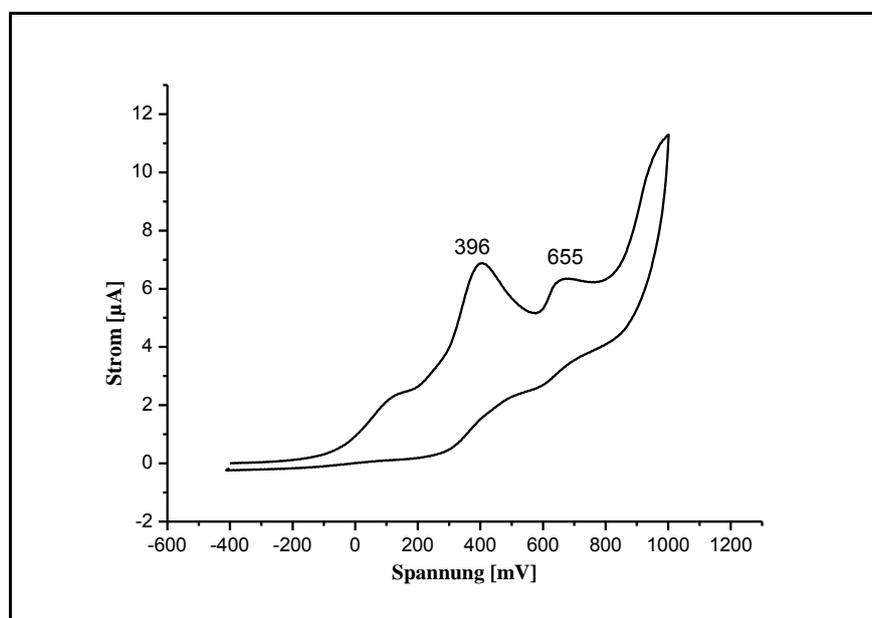
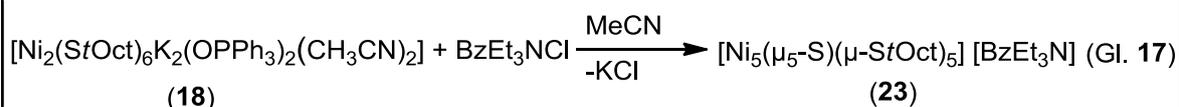


Abbildung 95: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (**21**) in MeCN.

4.12 Zweikernige Komplexe vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2\text{L}_4]$ (L = DMF, Ph_3PO , CH_3CN)

4.12.1 Motivation und synthetische Aspekte

Da die zweikernigen Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (**17**) und $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**18**) potentielle Synthesebausteine für niedervalente fünfkernige Komplexe darstellen können (vgl. Abschn. 4.2.1), sollten sie dafür als Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Die nachfolgende Entfernung der Kaliumkationen erfolgt in Acetonitril durch Salzmetathese wobei schwer lösliches KCl ausfällt, was die Umlagerung zum fünfkernigen Komplex auslöst (Gl. 17).



4.12.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Die Komplexen $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (**17**) und $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**18**) sind isotyp und werden im folgenden gemeinsam behandelt. Sie kristallisieren in der triklin Raumgruppe P-1 mit jeweils Ein Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 11.7075(15) \text{ \AA}$, $b = 12.1827(16) \text{ \AA}$, $c = 15.1428(19) \text{ \AA}$, $\beta = 106.998(2)^\circ$ für (**17**) und $a = 13.129(6) \text{ \AA}$, $b = 13.564(6) \text{ \AA}$, $c = 14.719(7) \text{ \AA}$, $\beta = 81.965(9)^\circ$ für (**18**). Die endgültigen Strukturmodelle verfeinern zu $R1 = 0.0430$ und $wR2 = 0.1142$ für (**17**) und $R1 = 0.0644$ und $wR2 = 0.1456$ für (**18**). Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.7 und A.8 entnommen werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturen im Kristall von (**17**) und (**18**) bestehen aus zweikernigen den Komplexanionen $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6]^{2-}$ (**17a**, bzw. **18a**), mit jeweils zwei Alkalimetallionen (K), vier Dimethylformamid-Molekülen (DMF) für (**17**) oder zwei MeCN-, Triphenylphosphinoxid-Molekülen (OPPh_3) für (**18**). Die Komponenten ordnen sich dabei so an, dass molekulare Aggregate der Zusammensetzung $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (**17**) und $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**18**) vorliegen, deren Kristallstrukturen in Abbildung 96 dargestellt wurden.

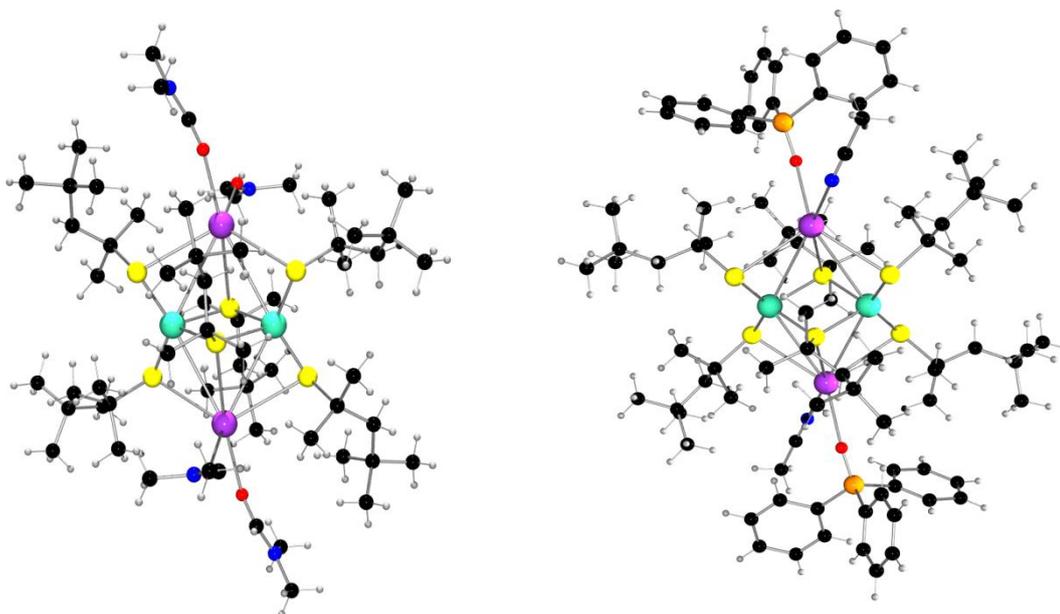


Abbildung 96: Die Strukturen der Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (**17**) (links) und $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**18**) (rechts). DMF = Dimethylformamid, OPPh_3 = Triphenylphosphinoxid.

Das in Lösung vorliegende Komplexanion $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6]^{2-}$ (**17a**, bzw. **18a**) ist in Abbildung 97 dargestellt, wobei dessen Metall-Schwefel-Gerüst aus zwei MS_4 -Tetraedern besteht. Diese Tetraeder bilden eine gemeinsame Kante durch $[\text{S}(2)\text{-S}(2\text{A})]$ aus und besitzen somit ungewöhnliche Strukturmerkmale. Es sind weitere zweikernige Komplexionen wie zum Beispiel $[\text{Fe}_2(\text{StBu})_5]^{-}$ ^[121] und $[\text{Co}_2(\text{StBu})_5]^{-}$ ^[122] bekannt, in denen jedoch ditetraedrische Metall-Schwefel-Gerüste mit einer gemeinsamen Fläche vorliegen.

Die Moleküle (**17**) und (**18**) liegen auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist der zentral gebildete M_2S_2 -Vierring exakt planar. Die Alkylreste der verbrückenden Liganden nehmen aus sterischen Gründen dabei die anti-Positionen ein (Abb. 97). Wobei die Alkylreste der terminalen Liganden jeweils oberhalb und unterhalb der M_2S_2 -Ebene liegen. Die Komplexanionen (**17a**) und (**18a**) koordinieren in den Komplexen (**17**) bzw. (**18**) jeweils zwei Kaliumionen, die ober- und unterhalb der M_2S_2 -Ebene liegen (Abb. 97 rechts). Dabei sind die beiden auf der gleichen Seite dieser Ebene angeordneten terminalen Thiolat-Liganden und jeweils einer der beiden verbrückenden Thiolat-Liganden zur Koordination herangezogen. Die weiteren Koordinationsstellen der Alkalimetallionen werden durch Dimethylformamidmoleküle (**17**) und Acetonitril-, bzw. Triphenylphosphinoxidmoleküle (**18**) besetzt, wobei sich die Alkalimetallionen in einer verzerrt trigonale-bipyramidale Koordinationsumgebung befinden.^[46, 55]

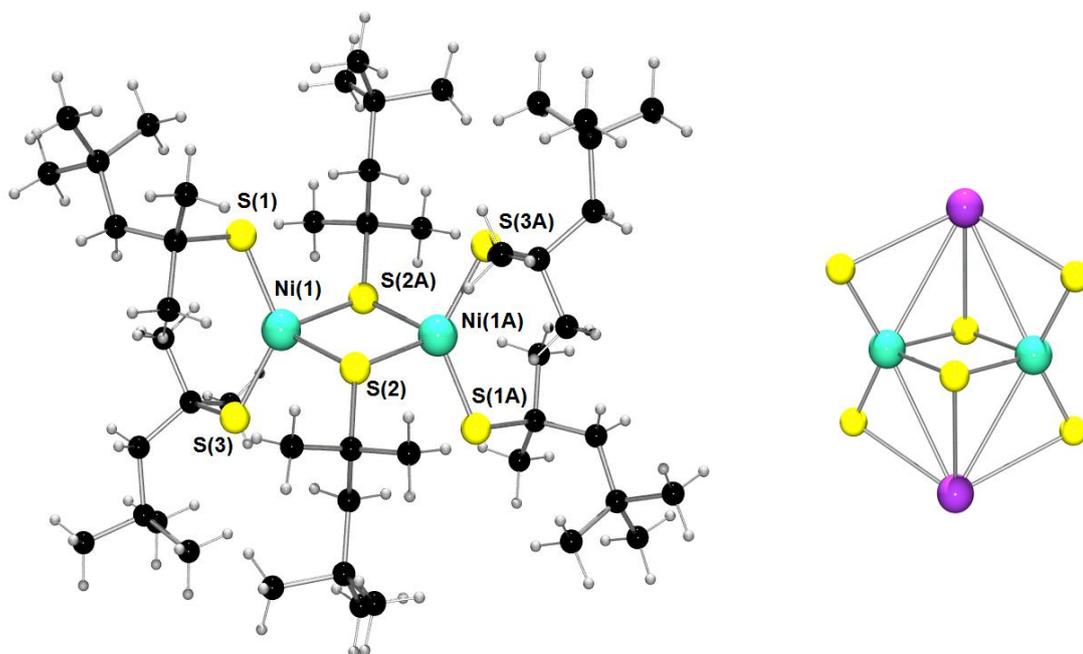


Abbildung 97: Die Strukturen von Komplexen (**17a**) und (**18a**) (links) und das $\text{Ni}_2\text{S}_6\text{K}_2$ -Gerüst (rechts).

Die zwei Nickel-Atome in den beiden Komplexen (**17** bzw. **18**) sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei verbrückenden- und zwei terminalen *tert*-Octanthiolatliganden umgeben. Diese Verzerrung der kantenverknüpften M_2S_4 -Tetraeder sind auf die Wechselwirkungen der Alkalimetallionen mit den Thiolatatomen in den Komplexen (**17**) und (**18**) zurückzuführen.

Tabelle 26: Ausgewählte Winkel der tetraedrisch koordinierten Nickel-Atome (**17-18**).

Bindungswinkel des 17 [°]		Bindungswinkel des 18 [°]	
S(3)-Ni(1)-S(2A)	115.41(2)	S(1)-Ni(1)-S(2)	115.38(2)
S(3)-Ni(1)-S(2)	100.35(2)	S(1)-Ni(1)-S(2A)	101.05(8)
S(3)-Ni(1)-S(1)	129.01(2)	S(3)-Ni(1)-S(1)	130.62(1)
S(1)-Ni(1)-S(2A)	102.85(2)	S(1)-Ni(1)-S(2A)	101.49(2)
S(2)-Ni(1)-S(2A)	83.09(2)	S(2)-Ni(1)-S(2A)	84.63(7)
S(1)-Ni(1)-S(2)	117.19(2)	S(1)-Ni(1)-S(2)	114.56(2)
Mittelwert	107.99	Mittelwert	107.96

Ähnliche Struktureigenschaften findet man in zweikernigen Ethanthiolatkomplexen des Fe, Mn, Co, Zn und Cd^[123, 54] und dem entsprechenden Komplexanion $[\text{Fe}_2(\text{SiC}_3\text{H}_7)_6]^{2-}$ ^[121] mit *iso*-Propylthiolatliganden. Im Gegensatz zu diesen Komplexen ist hier der zentrale M_2S_2 -Ring in (**17**) bzw. (**18**) und $[\text{Fe}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$ ^[55] jedoch nicht gestaucht, sondern entlang der M···M-Richtung gestreckt. Die Ni-Ni-Abstände in den Komplexen (**17**) und (**18**), welche zu den M-M-Abständen der $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$ 3.506(1) Å und $[\text{Fe}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$ 3.438(1) Å vergleichbar sind^[47, 55], betragen entsprechend 3.511(1) Å und 3.446(1) Å (Tabelle 27). Dieser lange Ni-Ni-Abstand wird durch einen spitzen S(2)-Ni-S(2A)-Bindungswinkel von 83.02(2)° (**17**) bzw. 84.63(7)° (**18**) unterstützt. Dieser spitze Winkel wird von einem stark aufgeweiteten Winkel von 129.01(2)° (**17**) und 130.62(1)° (**18**) der terminalen Liganden kompensiert (Tabelle 27). Im Gegensatz dazu sind die Winkel an den verbrückenden Schwefel-Atomen Ni-S(2A)-Ni(1A) mit 96.37° (**17**) bzw. 96.91° (**18**) stumpf.

Tabelle 27: Ausgesuchte Ni-Ni- bzw. Nickel-Schwefel-Abstände (**17-18**).

Bindungslänge des (17) [Å]		Bindungslänge des (18) [Å]	
Ni(1)-S(1)	2.254(1)	Ni(1)-S(1)	2.239(2)
Ni(1)-S(2)	2.344(1)	Ni(1)-S(2)	2.329(2)
Ni(1)-S(3)	2.239(1)	Ni(1)-S(3)	2.237(1)
Ni(1)-S(2A)	2.347(1)	Ni(1)-S(2A)	2.332(6)
Ni \cdots Ni	3.511(1)	Ni \cdots Ni	3.446(1)

Die Bindungsabstände der zwei verbrückenden Thiolat-Liganden [Ni-S(2) bzw. Ni-S(2A)] betragen entsprechend 3.344(1) Å bzw. 3.347(1) Å für (**17**) und 3.329(2) Å bzw. 3.332(6) Å für (**18**). Die terminalen Ni-S-Bindungslängen [Ni-S(1) bzw. Ni-S(3)] in (**17**) sind unterschiedlich groß und betragen entsprechend 2.254(1) Å bzw. 2.239(1) Å, wobei diese Abstände in (**18**) vergleichbar geblieben sind [Ni-S(1) = 2.239(2) Å bzw. Ni-S(3) = 2.329(2) Å]. Diese Nickel-Schwefelbindungslänge liegen in der Größenordnung der in der Literatur beschriebenen zweikernigen Ni-Thiolat-Komplexe.^[124]

Die Ausbildung kantenverknüpfter MS_4 -Tetraeder mit dem elektronenreichen *tert*-Octanthiolatliganden in den Komplexen (**17**) und (**18**) sowie mit dem *tert*-Butanthiolatliganden $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6\text{Na}_2(\text{MeCN})_4]$ und $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6\text{K}_2(\text{MeCN})_4]$ ist besonders erstaunlich gewesen, da aufgrund der hohen Nukleophilie des Liganden eigentlich andere Verknüpfungsmuster erwartet wurden. Man geht davon aus, dass die direkte Wechselwirkung der Alkalimetallionen mit den Thiolatfunktionen die Nukleophilie der Liganden soweit gesenkt hat, dass sich nicht nur zweiwertiges Nickel in einer ungewöhnlichen tetraedrischen Koordinationsumgebung gebildet hat sondern auch die Reduktion des Nickels wirksam verhindern wurde. Um dies zu prüfen wird die Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (**17**) bzw. $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**18**) mit Benzyltriethylammoniumchlorid in Acetonitril durchgeführt. Es erfolgt ein Farbumschlag von rot nach dunkel-rot während der Umsetzung, wobei aus dem Filtrat der Reaktionslösung bei -30°C der reduzierte fünfkernige Komplex $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu\text{-StOct})_5][\text{BzEt}_3\text{N}]$ (**23**) isoliert wurde (Gl. 17). Diese Reaktion ist eine Bestätigung der früheren Beobachtung.^[47, 55]

4.12.3 Die UV/Vis-Spektren von (17) und (18)

Die Elektronenspektren von [Ni₂(StOct)₆K₂(DMF)₄] (17) bzw. [Ni₂(StOct)₆-K₂(OPPh₃)₂(CH₃CN)₂] (18), die in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurden, sind entsprechend in Abbildung 98 und 99 dargestellt. Dafür wurden eine Konzentrationslösung von 1·10⁻³-10⁻⁴ mol/L von (17) in MeCN und (18) in THF verwendet. Die Spektren der beiden Komplexen, wie aus den Abbildungen zu sehen ist, zeichnen sich erwartungsgemäß durch ähnliche Banden aus, da die beiden Komplexe einen ähnlichen Strukturtyp haben.

Das Elektronenspektrum von (17, Abb. 98) zeigt vier Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum mit drei Banden bei 307 nm ($\epsilon = 11700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 385 nm ($\epsilon = 6600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 498 nm ($\epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine Schulter bei 611 nm ($\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese sind vermutlich auf LMCT-Übergänge zurückzuführen. Ähnliche Übergänge im Elektronenspektrum von [Ni₂(StC₄H₉)₆K₂(MeCN)₄] wie z. B. bei 290 nm ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 350 nm ($\epsilon = 3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 495 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). und 740 nm ($\epsilon = 130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). sind beobachtet worden.^[47, 55]

Weiterhin sind die UV/Vis-Spektren von (18, Abb. 99) mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen worden. Die Bande, welche bei 515 nm ($\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet wurde, kann den Eigenschaften der d-d-Elektronen Übergänge der Nickelatome zugeordnet werden. Es sind zwei weitere Absorptionsmaxima bei 321 nm ($\epsilon = 22300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 382 nm ($\epsilon = 8500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ersichtlich. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens vom Elektronenspektrum von (17) sind vermutlich diese Übergänge auf LMCT zurückzuführen, wobei die Lage dieser Banden auf eine große Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO hindeutet.

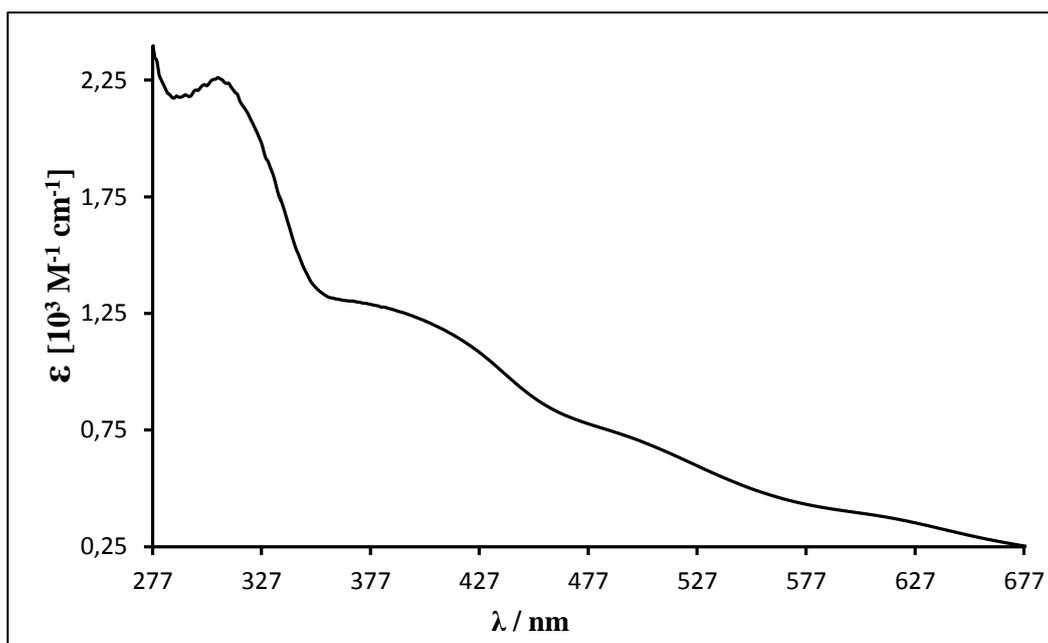


Abbildung 98: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) in MeCN.

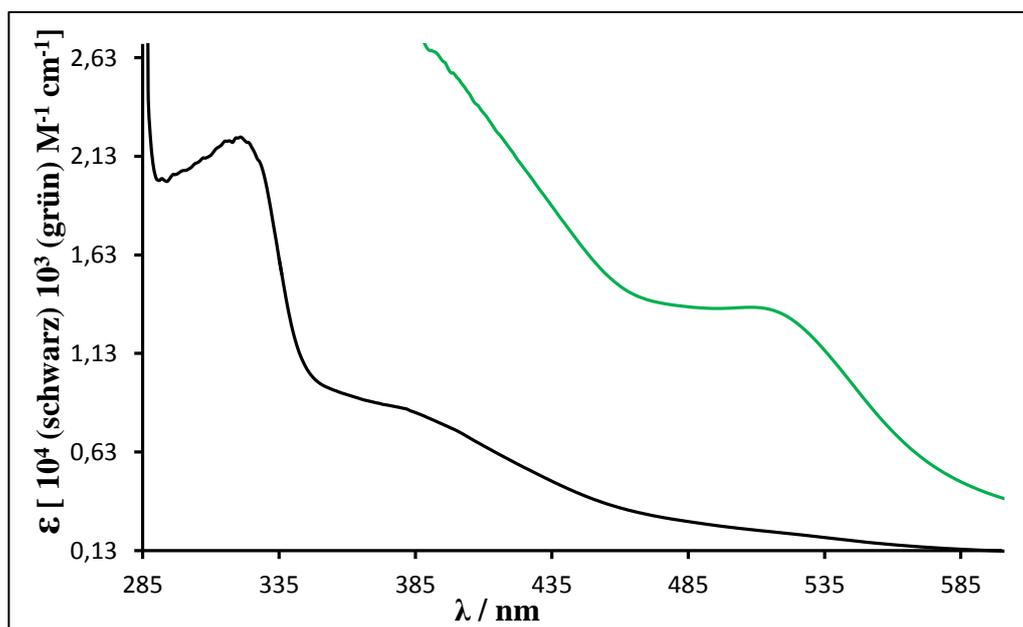


Abbildung 99: Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{OPPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (18) in THF.

4.12.4 Elektrochemische Untersuchung von (17)

Das Cyclovoltammogramm von (17) (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.1 mol/l Bu_4NPF_6) ist im Bereich von -600 mV bis +1200 mV in Abbildung 100 dargestellt.

Das Cyclovoltammogramm von (17) zeigt im positiven Potentialbereich zwei irreversible Oxidationsreaktion bei +438 mV und +992 mV (gegen Ag/Ag^+). Diese Reaktionen können auf die Oxidationen der Liganden sowie die Zerstörung des Komplexes zurückgeführt werden. Gleichzeitig werden keine Reduktionreaktionen detektiert. Der beobachtete Verlauf ist dem des isostrukturellen Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{StC}_4\text{H}_9)_6\text{K}_2(\text{MeCN})]$ sehr ähnlich. Dort wurden die entsprechenden irreversiblen Oxidationspeaks bei ca. +5 mV, +660 mV und +1415 mV vs. Ag/AgCl gefunden.^[47, 55]

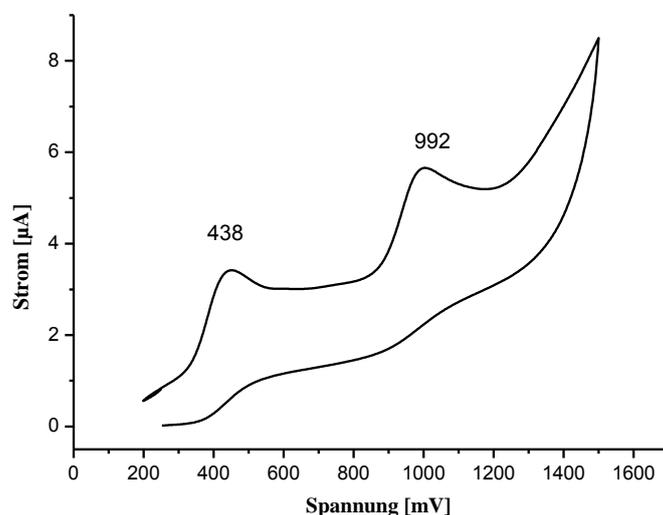


Abbildung 100: Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6\text{K}_2(\text{DMF})_4]$ (17) im MeCN.

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

Komplexe vom Typ $[\text{Ni}(\text{SR})_2(\text{NHC})_2]$ ($\text{R} = t\text{Oct}, t\text{Bu}, \text{Pent}, \text{Ad}$; $\text{NHC} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$)

4.13.1 Motivation und synthetische Aspekte

Da in Abschnitt 4.10 die Umsetzung des L_2NiCl_2 -Precursors ($\text{L} = \pi$ -Akzeptorligand z.B. Phosphan) mit *tert*-Butanthiolat bzw. *tert*-Octanthiolat überraschende Ergebnisse geliefert hat, wurde die Methode weiter entwickelt, indem der L_2NiCl_2 -Precursor ($\text{L} = \sigma$ -Donorligand z.B. $\text{NHC} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-Dimethylimidazol-2-yliden}$) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Abb. 84 mit Thiolaten umgesetzt wurde. Im Gegensatz dazu ist hier kein Redoxverhalten der Ausgangsverbindungen aufgrund der starken σ -Donoreigenschaft der NHC beobachtet worden, sodass hier keine Ni(I)-Komplexe gebildet werden. Folgend wurde der einkernige Ni(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**) als orange-roter Feststoff in 83% Ausbeute isoliert (Abb. 101).

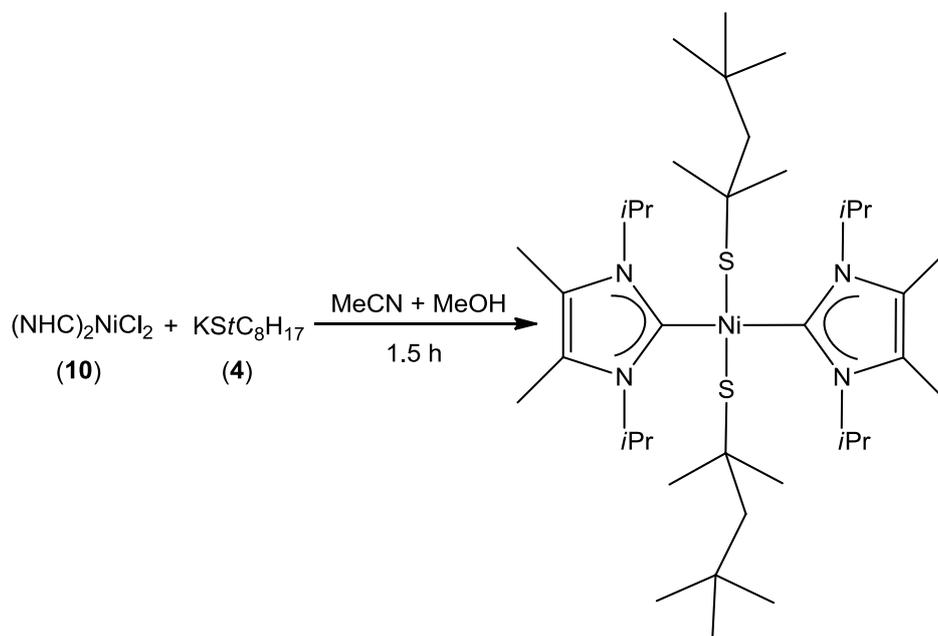


Abbildung 101: Die Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**).

Die Synthese von $(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2$ (**10**) wurde nach Abb. 102 durchgeführt. Danach wurde (**10**) durch NMR-Spektroskopie charakterisiert und dessen Reinheit nochmals durch Elementaranalyse bestätigt. Der schließlich resultierende Komplex $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**) wurde ebenfalls mittels NMR und Massenspektrometrie charakterisiert, die dessen Reinheit

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

bestätigten. Im CI-Massenspektrum erscheint der Molpeak von (**13**) bei m/z 708 $[M]^+$. Die Methylprotonen der *tert*-Butyl- und $SC(CH_3)_2$ -Gruppen des *tert*-Octanthiolat-Liganden erscheinen im 1H -NMR-Spektrum bei 1.16 bzw. 1.58 ppm mit einer Integrationsverhältnis von 18:12. Das 1H -NMR-Spektrum bestätigt die *trans*-Ausrichtung der NHC-Liganden in (**13**).

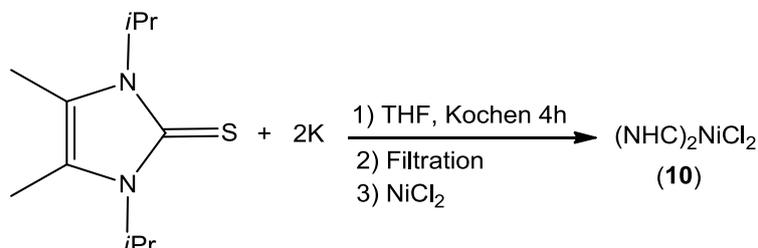


Abbildung 102: Die Darstellung des Ni-Precursors $(NHC)_2NiCl_2$ (**10**).

Obwohl der Komplex $[Ni(StOct)_2(NHC)_2]$ (**13**) ein Ni(II)-Zentrum besitzt, zeigt das Cyclovoltammogramm, dass der Komplex reversibel zu Ni(+III) oxidiert werden kann. Nachfolgend haben wir die Synthese der einkernigen Nickel-Carben-Komplexe vom Typ $[Ni(SR)_2(NHC)_2]$ mit (R= Adamantyl (**14**), *tert*-Butyl (**15**) und Pentyl (**12**)) durchgeführt. Die Methodik besteht hier aus einer Eintopf-Synthese, wobei das überschüssige Carben vorgelegt wurde, welches gleichzeitig als Co-Ligand und Base agieren soll, um die Thiole zu den Thiolate umzusetzen, die weiter mit dem $NiCl_2$ reagieren sollen (Abb. 103).

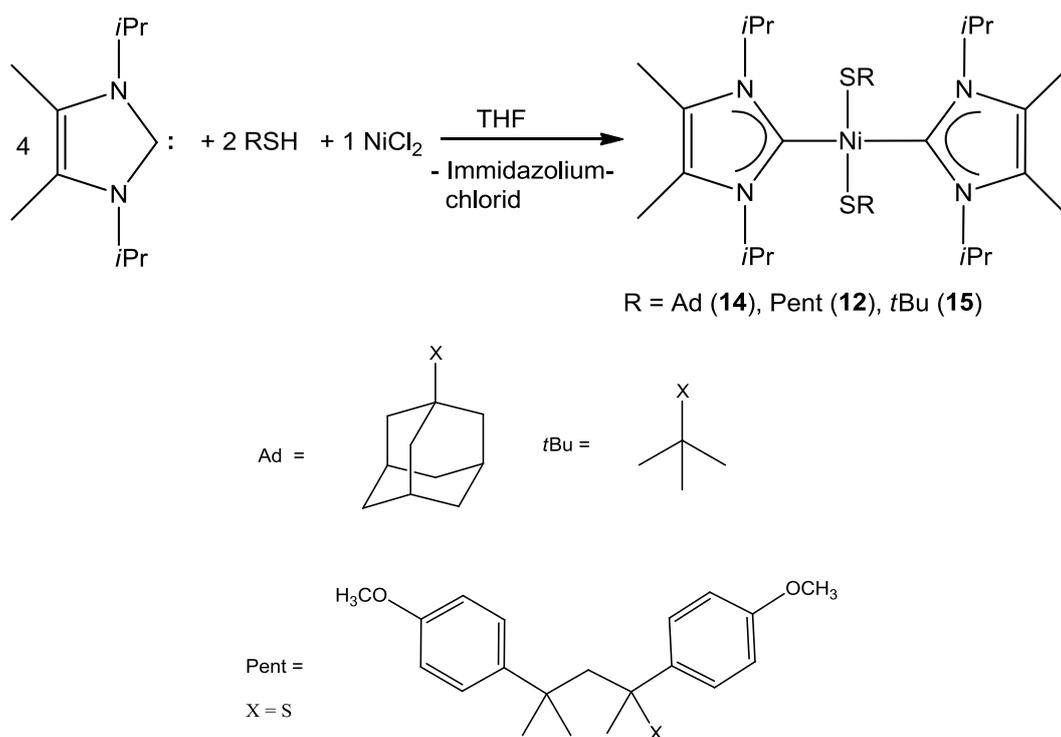


Abbildung 103: Die Synthese der (**12**), (**14**) und (**15**).

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

Die Komplexe (**12**, **14**, **15**) wurden aus THF als roter Feststoff erhalten. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde in allen Fällen die *trans*-Ausrichtung der NHC-Liganden in den Komplexen bestätigt. Zwei Arten von Admantan-Methylenprotonen aus (**14**) erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ bei 1.44 und 1.61 ppm. Die *iso*-Propylprotonen der NHC-Liganden in (**14**) sind im Vergleich zu (**13**) und (**15**) leicht hochfeldverschoben. Die entsprechenden Resonanzen von (**14**), (**13**) und (**15**) liegen bei $\delta = 1.64$, 1.90 und 1.87 ppm. Aufgrund des dissymmetrischen Thiolatliganden im Komplex (**12**) unterscheiden sich *iPr*-Methyl-Protonen der NHC-Liganden in ihrer chemischen Verschiebung und liegen bei $\delta = 1.75$ und 1.84 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 12:12 jeweils als Dublett vor. Analog erscheinen die *iPr*-CH-Protonen bei 7.05 und 7.45 ppm mit einem Intensitätsverhältnis 2:2 als Multipllett. Aufgrund der diastereotopen Natur der Methylenprotonen der Pentanethiolate erscheinen bei $\delta = 1.9$ und 2.6 ppm Dubletts.

4.13.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**), $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (**14**) und $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) sind isotyp und werden im Folgenden gemeinsam behandelt. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ (**12**), triklinen Raumgruppe $P-1$ (**13**, **14**) und der triklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ (**15**). Die Gitterkonstanten betragen $a = 14.6367(9)$, $b = 11.2707(6)$, $c = 17.8645(10)$ Å, $\beta = 90.938(1)^\circ$ für (**12**) $a = 9.220(2)$ Å, $b = 9.510(3)$ Å, $c = 9.60(3)$ Å, $\beta = 97.82(5)^\circ$ für (**13**), $a = 10.9519(5)$ Å, $b = 12.9481(6)$ Å, $c = 14.8081(6)$ Å, $\beta = 77.532(1)^\circ$ für (**14**) und $a = 11.7882(5)$ Å, $b = 10.0359(5)$ Å, $c = 29.7373(14)$ Å, $\beta = 100.3610(10)^\circ$ für (**15**). Die endgültigen Strukturmodelle verfeinern zu $R1 = 0.0598$ und $wR2 = 0.1343$ für (**12**) und $R1 = 0.1646$ und $wR2 = 0.3265$ für (**13**), $R1 = 0.0402$ und $wR2 = 0.0975$ für (**14**) und $R1 = 0.0641$ und $wR2 = 0.1001$ für (**15**). Weitere Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung sind entsprechend in den Tabellen A.9-A.12 aufgeführt.

Der Precursor $(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2$ ^[125] (**10**) kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pbca$, dessen Gitterkonstanten $a = 14.1705(12)$, $b = 11.7386(10)$, $c = 15.2183(10)$ Å und $\beta = 90^\circ$ betragen. Das endgültige Strukturmodell verfeinert zu $R1 = 0.0463$ und $wR2 = 0.1080$ siehe Tabelle A.13.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturen im Kristall der einkernigen Komplexe von $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**), $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (**14**) und $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) sind elektronisch neutral. Die Anordnung und die Bezeichnung dieser Komplexe sind entsprechend in Abbildung 104 und 105 dargestellt.

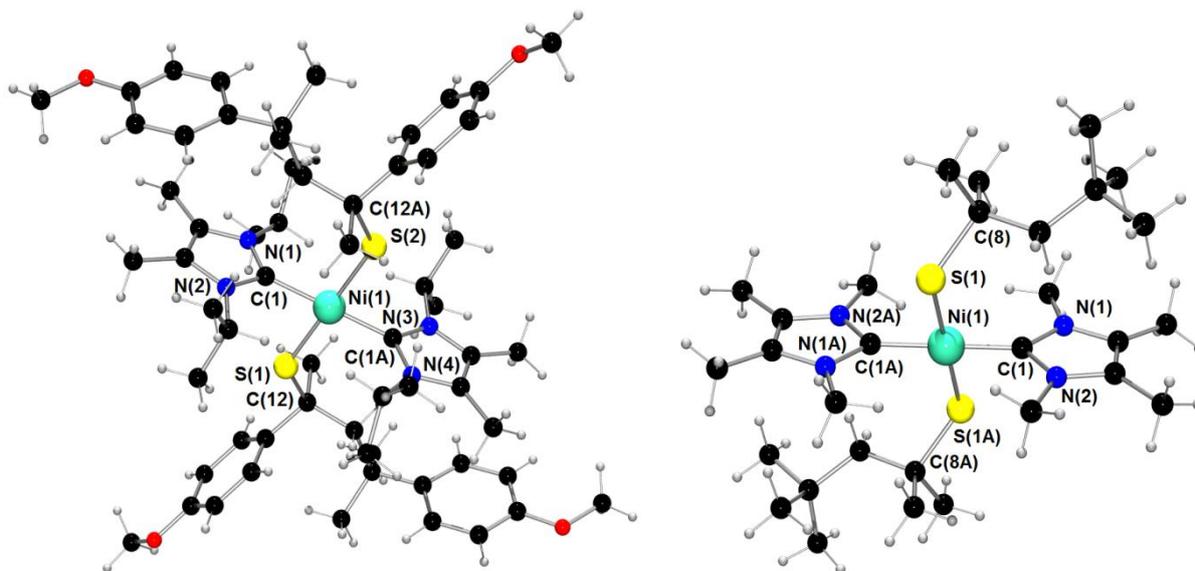


Abbildung 104: Die Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (**12**) links und $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**) rechts.

Diese Reihe von Komplexen enthalten die NiS_2C_2 -Einheit und besitzen daher eine gemischte Thiolat-NHC-Ligandensphäre, wobei das zentrale Nickelatom in dieser Einheit jeweils von zwei Thiolat-Schwefel- und Carben-Kohlenstoffatomen umgeben ist und besitzt die gewöhnliche Oxidationszahl von +2. Die Carben-Liganden sind in diesen Komplexen *trans*-ständig angeordnet, obwohl einige Nickel-Thiolat-Carben-Komplexe *cis*-ständig bekannt sind.^[126, 127] Im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (**14**) und $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) liegen die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SPent})_2(\text{NHC})_2]$ (**12**), $[\text{Ni}(\text{StOct})_2(\text{NHC})_2]$ (**13**) auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Daher weisen die Komplexe (**14**) und (**15**) im Vergleich zu (**12**) und (**13**) vier unterschiedliche S-Ni-C-Bindungswinkel (Tab. 28) auf.

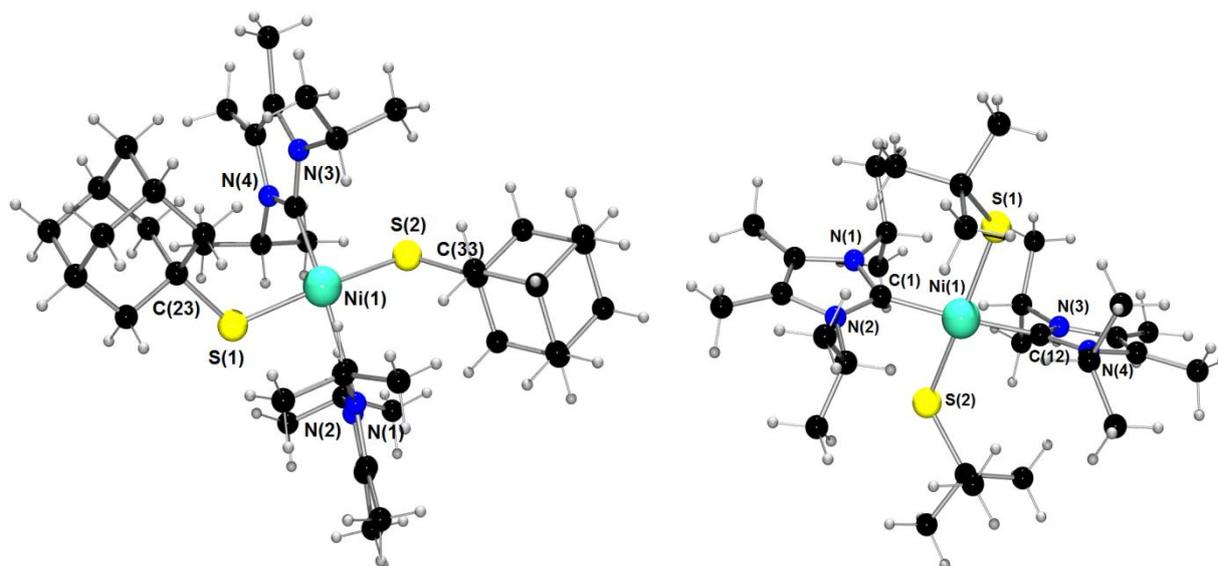


Abbildung 105: Die Strukturen von $[\text{Ni}(\text{SAd})_2(\text{NHC})_2]$ (**14**) links und $[\text{Ni}(\text{S}t\text{Bu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) rechts.

Das Metallatom dieser Komplexe besitzt eine verzerrte quadratische-planar Koordination von Thiolat- und Carben-Liganden. Die Thiolatliganden in (**12**) und (**13**) sind auf einer Seite gekrümmt, was zu kleineren Bindungswinkeln der C(1)-Ni(1)-S(2) [81.60°] und C(1)-Ni(1)-S(1A) [80.80°] führen .

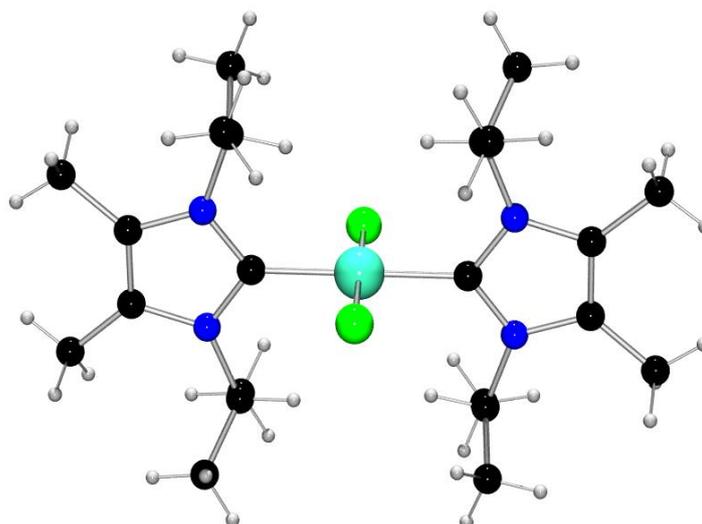


Abbildung 106: Die Struktur von $[(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2]$ (**10**).

Auf der anderen Seite sind die Carbenliganden in (**15**) und (**14**) im Gegensatz zu (**12**, **13**) und dem Precursor (**10**) (Abb. 106) gegeneinander gedreht und die längere Ni-C_{Carben}-Bindungslänge beträgt 1.918 Å, wobei die kürzeste Ni-C_{Carben}-Bindungslänge bei 1.800 Å in

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

(**13**) liegt, während dieser Ni-C_{Carben}-Abstand in den üblichen Bereichen, wie in der Literatur beschrieben steht, ist.^[128-134] Ebenfalls liegt in (**13**) der kürzeste Ni-S-Bindungsabstand von 2.195 Å vor. Die Komplexe [Ni(SAd)₂(NHC)₂] (**14**) und [Ni(*S*tBu)₂(NHC)₂] (**15**) weisen eine große Ni-S-Bindungslänge von 2.232 Å und 2.233 Å auf (Tab. 29).

Tabelle 28: S-Ni-C_{Carben}-Bindungswinkel von **12-15** bzw. Cl-Ni-C_{Carben}-Bindungswinkel von (**10**).

Verbindungen	X-Ni-C _{Carben} -Bindungswinkel	
	X = S, Cl	
[NiCl ₂ (NHC) ₂] (10)	C(1)-Ni(1)-Cl(1A)	89.19(8)
	C(1)-Ni(1)-Cl(1)	90.81(8)
[Ni(SPent) ₂ (NHC) ₂] (12)	C(1)-Ni(1)-S(1)	98.40(7)
	C(1)-Ni(1)-S(2)	81.60(7)
[Ni(<i>S</i> tOct) ₂ (NHC) ₂] (13)	C(1)-Ni(1)-S(1)	99.20(5)
	C(1)-Ni(1)-S(1A)	80.80(5)
[Ni(SAd) ₂ (NHC) ₂] (14)	C(1)-Ni(1)-S(2)	82.63(5)
	C(12)-Ni(1)-S(2)	95.41(5)
	C(1)-Ni(1)-S(1)	96.24(5)
	C(12)-Ni(1)-S(1)	84.65(5)
[Ni(<i>S</i> tBu) ₂ (NHC) ₂] (15)	C(12)-Ni(1)-S(2)	95.80(6)
	C(1)-Ni(1)-S(2)	84.04(6)
	C(12)-Ni(1)-S(1)	83.95(6)
	C(1)-Ni(1)-S(1)	94.95(6)

Tabelle 29: Ni-S-, und Ni-C_{Carben}-Bindungsabstände von **12-15** bzw. Ni-Cl-, und Ni-C_{Carben}-Bindungswinkel des (**10**).

Verbindungen	Ni-S-, Ni-Cl-Abstände [Å]		Ni-C _{Carben} -Abstände [Å]	
[NiCl ₂ (NHC) ₂] (10)	Ni(1)-Cl(1)	2.186(1)	Ni(1)-C(1)	1.911(3)
[Ni(SPent) ₂ (NHC) ₂] (12)	Ni(1)-S(1)	2.210(7)	Ni(1)-C(1)	1.911(3)
[Ni(<i>St</i> Oct) ₂ (NHC) ₂] (13)	Ni(1)-S(1)	2.195(6)	Ni(1)-C(1)	1.800(19)
[Ni(SAd) ₂ (NHC) ₂] (14)	Ni(1)-S(1)	2.233(1)	Ni(1)-C(1)	1.918(3)
	Ni(1)-S(2)	2.232(1)	Ni(1)-C(12)	1.918(4)
[Ni(<i>St</i> Bu) ₂ (NHC) ₂] (15)	Ni(1)-S(2)	2.232(1)	Ni(1)-C(1)	1.918(3)
	Ni(1)-S(1)	2.233(1)	Ni(1)-C(12)	1.918(4)

4.13.3 Die UV/Vis-Spektren von Komplexe (12-15)

Die Elektronenspektren von [Ni(SPent)₂(NHC)₂] (**12**), [Ni(*St*Oct)₂(NHC)₂] (**13**), [Ni(SAd)₂(NHC)₂] (**14**) und [Ni(*St*Bu)₂(NHC)₂] (**15**), die in einem Bereich von 200-900 nm aufgenommen wurden, sind entsprechend in Abbildung 107 (A-D) dargestellt. Dafür wurden eine Konzentrationslösung von 10⁻³-10⁻⁵ mol/L der einkernigen Nickel-Thiolat-Carben-Komplexe (**12-15**) in THF verwendet.

Das Elektronenspektrum von (**12**, Abb. 107A) weist drei Absorptionseigenschaften im UV/Vis-Spektrum bei 444 nm ($\epsilon = 4400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 531 nm ($\epsilon = 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 671 nm ($\epsilon = 590 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Die letzte breite Bande mit der niedrigen Energie kann zu einem d-d-Übergang zugeordnet werden, wobei die erste der zwei Banden auf LMCT-Übergänge zurückzuführen ist. Das UV/Vis-Spektrum von (**14**) weist intensive LMCT-Übergänge bei 429 nm ($\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 524 nm ($\epsilon = 10500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf (Abb. 107C).

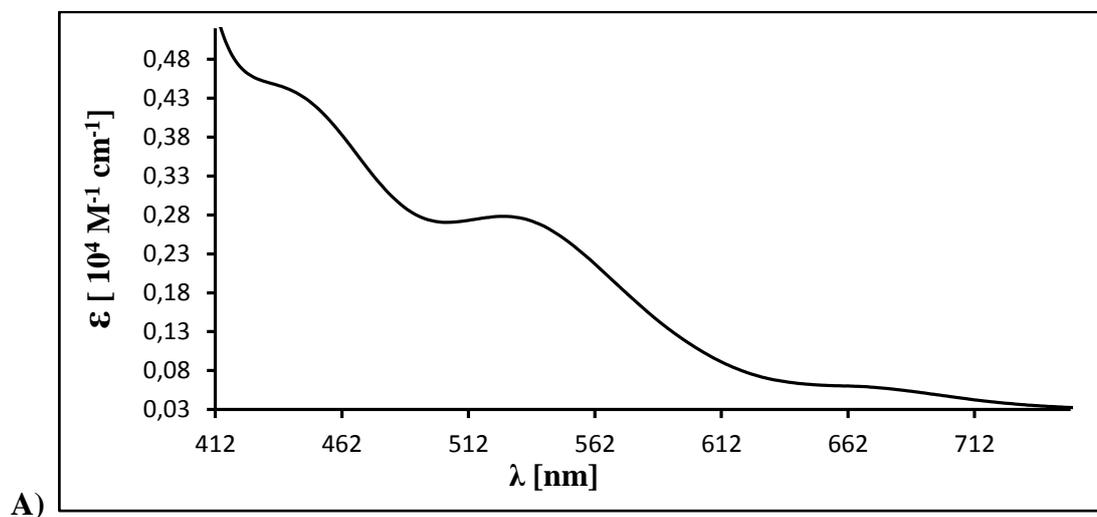
Die Spektren der Komplexe (**13** und **15**) weisen aufgrund der ähnlichen Thiolatliganden ein ähnliches Verhalten auf, wobei bei denen keine CT-Banden beobachtet worden sind. Diese Spektren zeigen nur d-d-Übergänge bei 431 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 520 nm ($\epsilon = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

für (**13**, Abb. 107B) und 427 nm ($\epsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 509 nm ($\epsilon = 150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei 586 nm ($\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für (**15**, Abb. 107D). Eine Übersicht der Spektren ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Die UV/Vis-Spektrendaten der Komplexe 12-15.

Komplexe	λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))
12	444 (4400), 531 (2800), 671 (590).
13	431 (400), 520 (200).
14	429 (20000), 524 (10500).
15	427 (300), 509 (150), 586 (100).



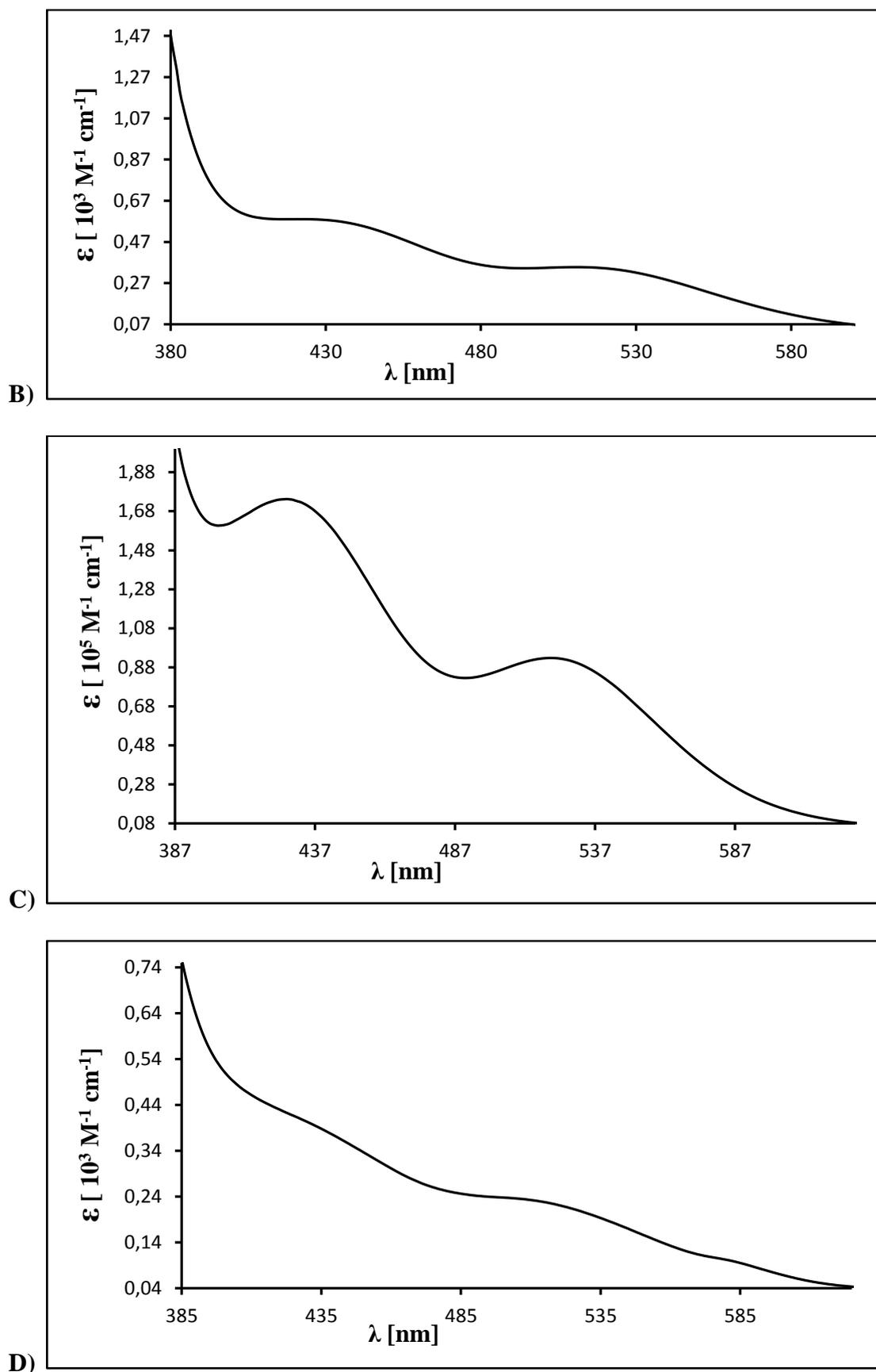


Abbildung 107: Die UV/Vis-Spektren von (A = 12), (B = 13), (C = 14) und (D = 15) in THF.

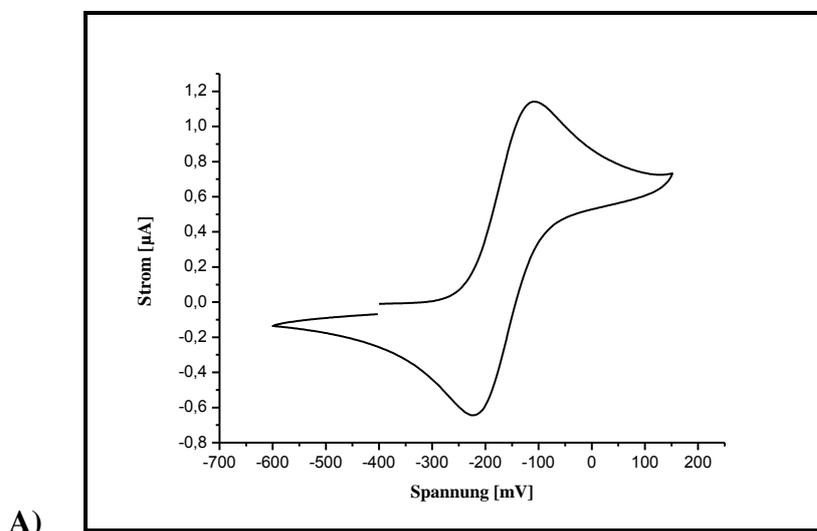
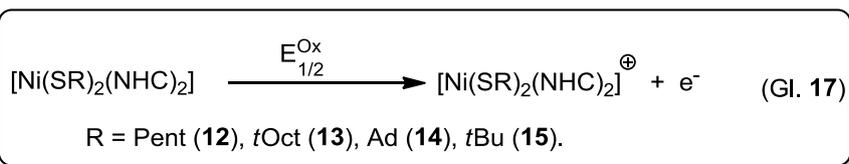
4.13.4 Elektro- und Spektroelektrochemie

Die elektrochemischen Untersuchungen vom neutrale einkernigen Nickel-Thiolat-Carben-Komplex (**12-15**) wurden in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abb. 108 sind die Cyclovoltammogramme von (**12-15**) (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6) im Bereich von 400 mV bis -1200 mV dargestellt. Es zeigt bei deren elektrochemische Untersuchungen, dass diese Komplexe einen reversiblen Oxidationsübergang besitzen können. Eine Zusammenfassung der Übergänge ist in der Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Übersicht der elektrochemischen Daten der Komplexen **12-15**.

Komplexe	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
12	-217	-112	-165
13	-239	-169	-204
14	-220	-134	-177
15	-181	-100	-141

Da die Komplexen ein zweiwertiges Nickelzentrum besitzen, könnte dies elektrochemisch zu Ni(III) reversibel oxidiert werden, was einer d^7 -Konfiguration entspricht. Alle reversiblen Oxidationsreaktion sind gegen Ag/Ag^+ Abb. 108 aufgenommen worden. Die reversible Redoxreaktion kann folgender Reaktion zugeordnet werden.



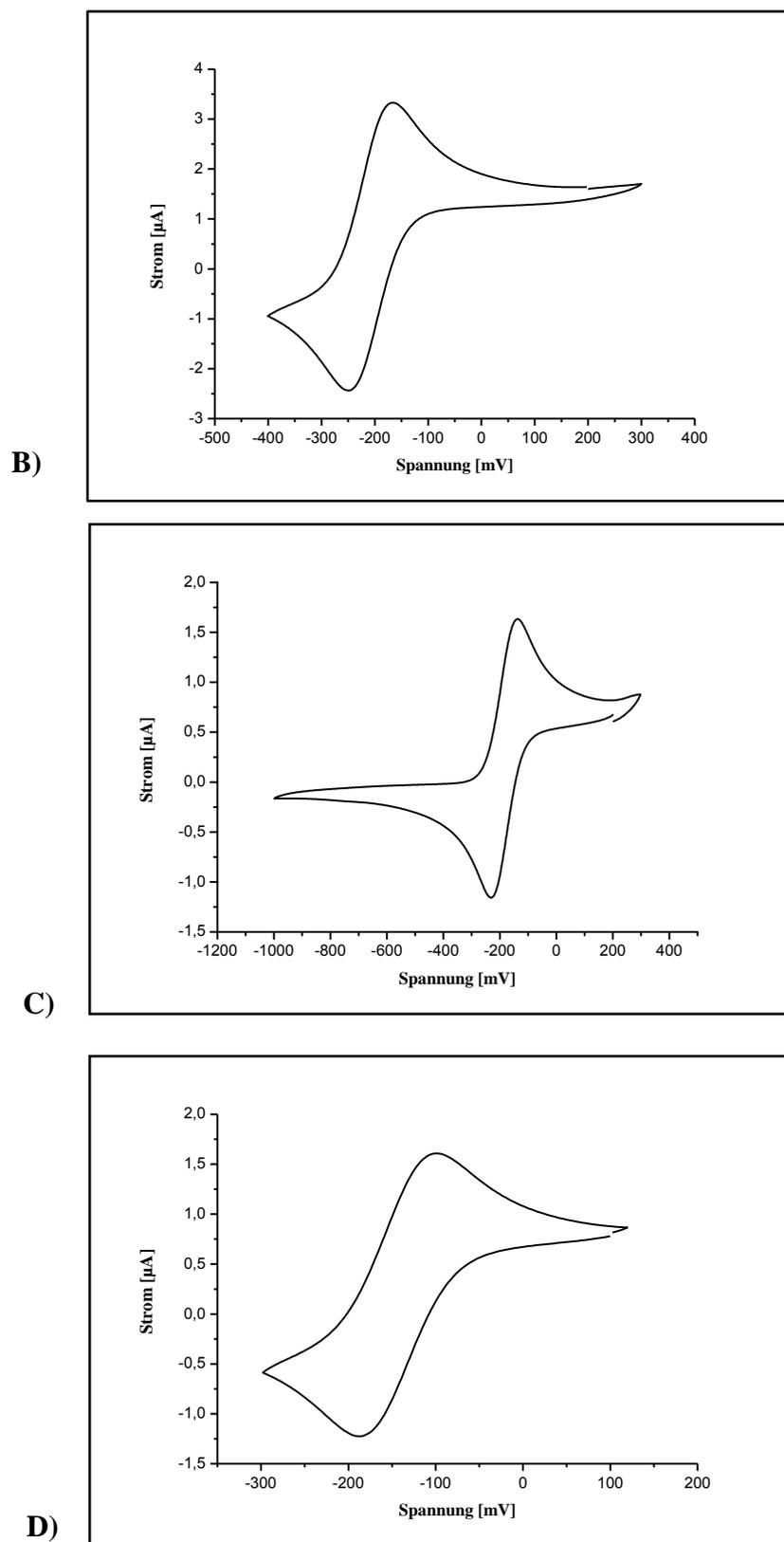


Abbildung 108: Die Cyclovoltammogramme von A) (12), B) (13), C) (14) und D) (15) im MeCN.

4.13 Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit S- und NHC-Ligandensphäre

Für coulometrische Untersuchungen wurde der Komplex $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) ausgewählt und diese dann bei -25°C in Dichlormethan durchgeführt. Die coulometrische Messung kann eine Ein-Elektronen-Oxidationen eindeutig bestimmen. Die parallel durchgeführte Spektroelektrochemie in einer Otte-Zelle erlaubte die Aufnahme von UV/Vis/NIR-Spektren von 15^{Start} , 15^{Ox} und 15^{Red} (Abb. 109). Der 15^{Start} (Abb. 109, Schwarz Linie) besitzt ebenfalls wie 107D (im THF) drei charakteristische Absorptionen bei 230 nm, 306 nm sowie eine Schulter bei 338 nm, wobei hier aufgrund des hypsochromen Effektes (Blau-Verschiebung) die Banden zu höherer Energie verschoben wurden, da das UV/Vis-Spektrum hier im Vergleich zu 107D in polarem Lösungsmittel (CH_2Cl_2) aufgenommen wurde. Das Spektrum von $[\text{Ni}(\text{StBu})_2(\text{NHC})_2]$ (**15**) zeigt nach dessen elektrochemischer Oxidation 15^{Ox} (Abb. 109, rote Linie) eine Abnahme der Banden bei 306 nm 336 nm und eine Zunahme der Bandenintensität bei 236 nm, wobei bei 15^{Ox} zwei neue Bande bei 330 nm 909 nm sowie eine Schulter bei 384 nm und eine kleine breite Bande bei 612 nm beobachtet wurden. Nach weiterer Reduktion 15^{Red} (Abb. 109, blauer Linie) des oxidierten Komplex (15^{Ox}) kann der Startmaterial erhalten werden, was man daran erkennen kann, dass beide Linien (Schwarz und Blau) übereinander liegen (Abb. 109).

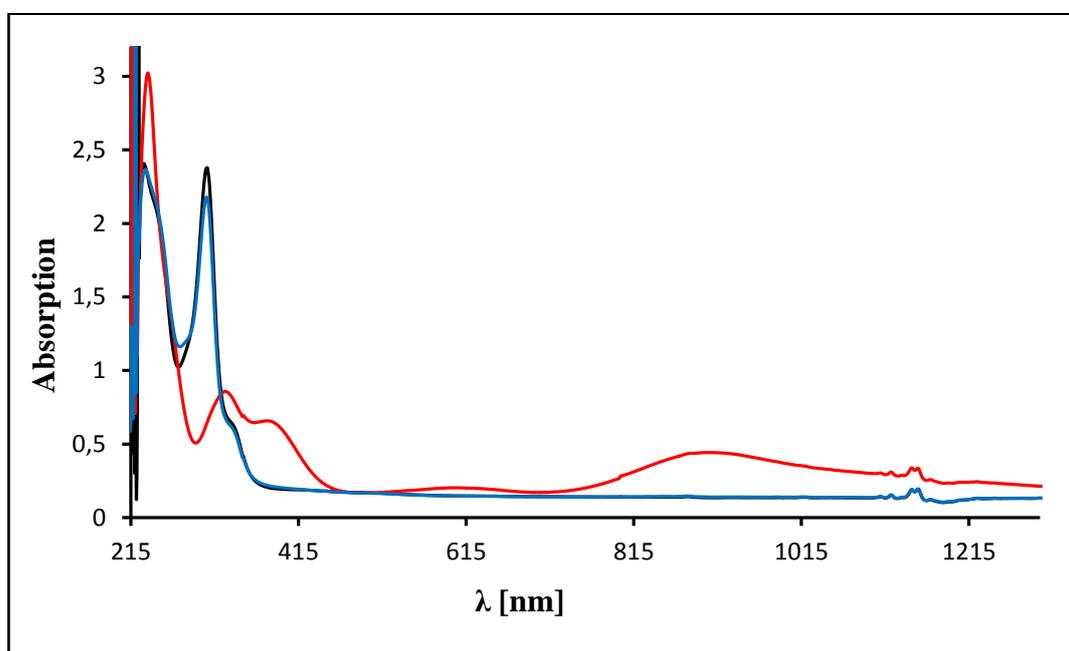


Abbildung 109: Die UV/Vis/NIR-Spektren von 15^{Start} (Schwarz), 15^{Ox} (Rot), 15^{Red} (Blau) in Dichlormethan.

4.14 Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylat)nickel(II)diiodid $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (**16**)

4.14.1. Motivation und Synthetische Aspekte

Um das Ziel zu erreichen, niedervalente bzw. gemischtvalente Nickel-Thiolat-Komplexe herzustellen, wurden niedervalente Nickel-Precursor wie Ni(0)-Salze mit einem Chelat-Schwefel-Ligand umgesetzt, der gleich Zeit mit einer S-S-Bindung aufgebaut ist. Dafür wurde der Chelat-Ligand (**7**) (Abschnitt 4.1.5) hergestellt. Der Ligand wurde mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ im THF umgesetzt, wobei es nicht das gewünschte Ergebnis gefunden wurde. Das Verhältnis des Nickel-Precursors $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und Liganden (**7**) wurde 0.5:1, 1:1 sowie 2:1 ausprobiert, wobei das letzte Verhältnis zum Komplex $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (**16**) geführt hat.

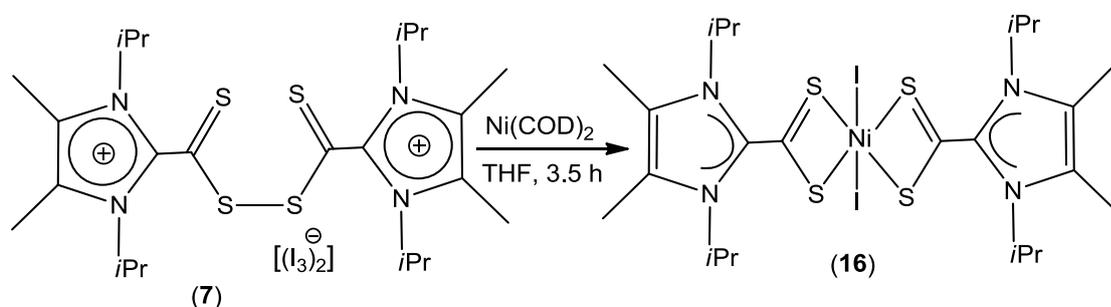


Abbildung 110: Die Synthese von $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (**16**)

Das Hauptproblem des Scheiterns der Synthese des gewünschten Produktes liegt offenbar an der hoher Reaktivität bzw. der Empfindlichkeit des $\text{Ni}(\text{COD})_2$ sowie des Triiodid-Ion des Liganden (**7**).

4.14.2 Röntgenstrukturanalyse

Kristallstrukturbestimmung

Der Komplex $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (**16**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 8.5969(5)$, $b = 17.0738(11)$, $c = 11.4504(7)$ Å, $\beta = 106.998(2)^\circ$ für (**17**) und $a = 13.129(6)$, $b = 13.564(6)$, $c = 14.719(7)$ Å, $\beta = 107.3070(10)^\circ$. Die endgültigen Strukturmodelle verfeinern zu $R1 = 0.0234$ und $wR2 = 0.05560$. Nähere Einzelheiten zur Strukturlösung können Tabelle A.13 entnommen werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von **(16)** liegt das neutrale Molekül der Zusammensetzung $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ vor. Der Anordnung und die Bezeichnung dieses Komplexes ist in Abbildung 111 dargestellt. Der Komplex **(16)** enthält die NiS_4I_2 -Einheit und besitzt daher eine gemischte NHC-Thiocarboxylat-, und Iodid-Ligandensphäre, wobei das zentrale Nickelatom in dieser Einheit von vier Schwefel- und zwei Iodid-Liganden umgeben ist und besitzt die gewöhnliche Oxidationszahl von +2.

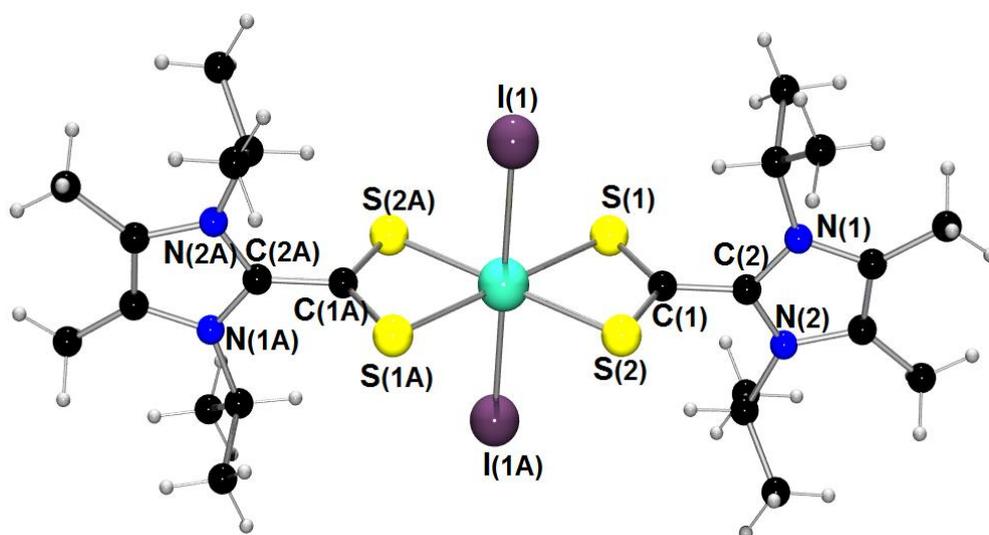


Abbildung 111: Die Molekülstruktur von $[\text{NiS}_4\text{C}_2(\text{NHC})_2\text{I}_2]$ (**16**).

Das Metallatom befindet sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei die vier Schwefel-Liganden in einer Ebene angeordnet sind und zwei Iodid-Liganden jeweils ober- und unterhalb dieser Ebene liegen können. Die NHC-Liganden stehen senkrecht zur NiS_4 -Ebene (Abb. 111). Der Komplex liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die kürzeste Ni-S-Bindung beträgt 2.378 \AA $[\text{Ni}(1)\text{-S}(1)]$. Im Gegensatz dazu liegt dieser $\text{Ni}(1)\text{-S}(2)$ Abstand bei 2.488 \AA . Die Ni-I-Abstände betragen 2.759 \AA (Tab. 32).

Tabelle 32: Übersicht der ausgewählten Bindungslängen des (16).

Bindungsabstände	
I(1)-Ni(1)	2.759
Ni(1)-S(1)	2.378
Ni(1)-S(2)	2.488
S(1)-C(1)	1.666
S(2)-C(1)	1.670
C(1)-C(2)	1.480

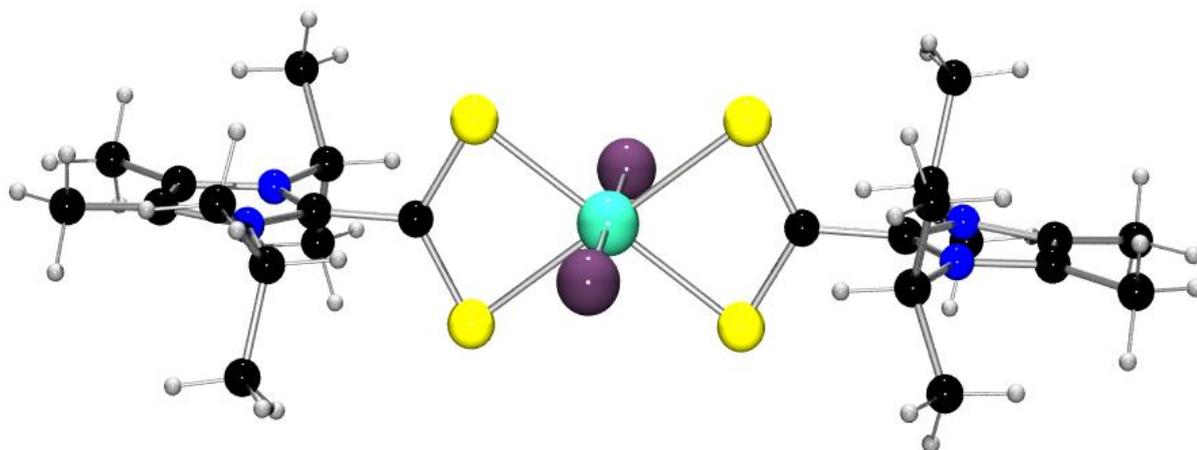


Abbildung 112: Ansicht von (16).aus anderen Perspektive.

5. Zusammenfassung

Niedervalente Nickel-Sulfid-Thiolat-Komplexe weisen oft außergewöhnliche Strukturmerkmale auf.^[67,73] Sie sind nur ausgehend von tertiären Thiolaten zugänglich, die eine ausreichend hohe Nucleophilie haben. Aus diesem Grund stand im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die Entwicklung und Optimierung von Synthesestrategien zur Darstellung neuer tertiärer Thiole im Fokus. Zur Darstellung von 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2-thiols (**1**) wurde 2-*p*-Methoxyphenyl-2-propanon als Ausgangsverbindung ausgewählt, die durch eine klassische Grignard-Reaktion erst zum entsprechenden Alkohol (**1a**) umgesetzt wurde. Der Alkohol wurde dann in Eisessig mit H₂S und katalytischen Mengen H₂SO₄ zum Thiol (**1**) umgesetzt (Abb. 113). Die Verbindung (**1**) wurde spektroskopisch und strukturell charakterisiert.

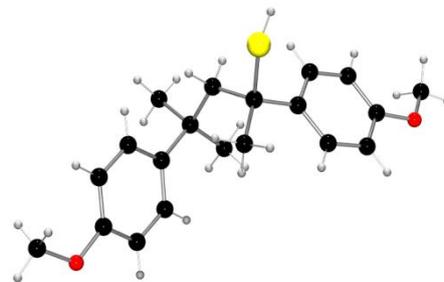


Abbildung 113: Struktur von (**1**).

Bei der Umsetzung des 2-Phenylpropan-2-ols unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht nicht das erwartete Thiol sondern ein Bis(2-Phenyl-2-isopropyl)-thioether (**2**, Abb. 114). Während der systematischen Untersuchung solcher Umsetzungen strukturell ähnlicher Alkohole zeigte sich, dass Produktbildung (Thiol oder Thioether) von der Art des Arylrests abhängig ist. Leider war es mit dem neuen Thiol (**1**) nach Deprotonierung zum Thiolat nicht möglich neue niedervalente Komplexe des Nickels zu erhalten. Vermutlich ist das auf dessen großen sterischen Anspruch und der daraus resultierenden geringen Reaktivität zurückzuführen.

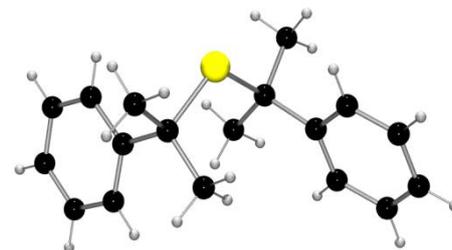


Abbildung 114: Struktur von (**2**)

Als Alternative wurde Kalium-2,4,4-Trimethylpentan-2-thiolat (KStOct) (**4**) durch reduktive-Spaltung von kommerziell erhältlichen 1,2-bis(2,2,4-Trimethylpentan-2-yl)disulfid mittels Kalium hergestellt. Durch *in situ* Umsalzung in Acetonitril kann daraus das Salz Benzyltriphenylphosphonium-2,4,4-Trimethylpentan-2-thiolat (BzPh₃S⁺Oct⁻) (**4a**, Abb. 115) erzeugt werden.

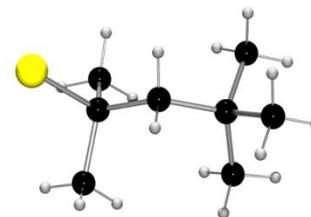


Abbildung 115: Struktur von (**4a**).

Die Komplexverbindungen [Ni₅(μ₅-S)(μ-S^tOct)₅][BzEt₃N] (**23**) und [Ni₅(μ₅-S)(μ-S^tPent)₅][BzEt₃N] (**24**) sind zwei

weitere Mitglieder eines bekannten Strukturtyps niedervalenter fünfkerniger Nickel-Thiolat-Cluster. Der Komplex **(23)** kann aus der Umsetzung vom Liganden **(4)** mit Ni(II)-Salzen in Acetonitril oder einem Gemisch aus Acetonitril und Methanol erhalten werden. Der Komplex **(24)** wird ausgehend von NiCl₂ und Natrium-2-Methylbutan-2-thiol in Acetonitril synthetisiert. Die Ni-Ni-Bindungen entlang der Kanten des Pentagons betragen 2.420 Å für **(23)** und 2.416 Å für **(24)**. Das UV/Vis-Spektrum von **(23)** zeigt eine Schulter bei 263 nm ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Bande bei 396 nm ($\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dagegen lässt sich **(24)** im UV/Vis-Spektrum durch eine einzelne Absorptionsbande bei 387 nm ($\epsilon = 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) charakterisieren. Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **(24)** zeigt keine reversiblen Redoxprozesse.

Die Synthese des bekannten Komplexes [Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₈][BzEt₃N] **(25)** wurde in dieser Arbeit im Hinblick auf die Ausbeute (49%) optimiert. Zudem wurden bislang fehlende spektroskopische Daten der Verbindung ermittelt. So zeigte das UV/Vis-Spektrum von **(25)** zwei schwache Absorptionsbanden bei 272 nm ($\epsilon = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 397 nm ($\epsilon = 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der ebenfalls isolierte Komplex [Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₉]₂[Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₈] **(26)** zeigt Übergänge bei 225 nm ($\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 270 nm ($\epsilon = 3350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 315 nm ($\epsilon = 1850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 390 nm ($\epsilon = 950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Da die Verbindung **(26)** ein Gemisch aus zwei Anionen [Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₉]⁻ **(26a)** und [Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₈]⁻ **(25a)** im Verhältnis 2:1 ist, finden sich im UV/Vis-Spektrum erwartungsgemäß die Übergänge des Anions von **(25)** neben denen von [Ni₇(μ_7 -S)(μ -StBu)₉]⁻ wieder. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **(25)** und **(26)** zeigen, dass diese Verbindungen keine reversiblen

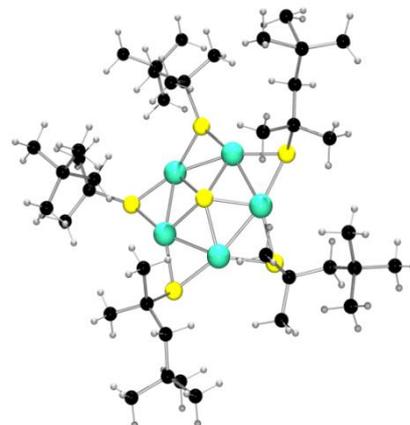


Abbildung 116: Struktur von **(23a)**

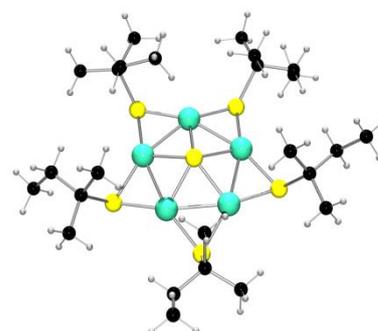


Abbildung 117: Struktur von **(24a)**

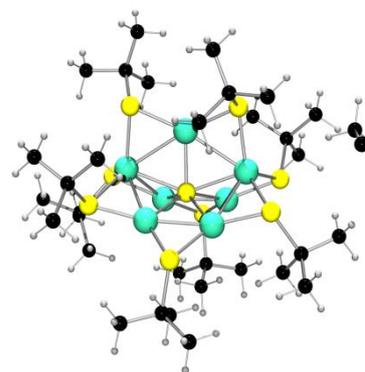


Abbildung 118: Struktur von **(25a)**

Redoxprozesse durchlaufen. Stattdessen werden vermutlich Thiolatliganden zum entsprechenden Disulfid oxidiert, was mit einer Zerstörung des zugrunde liegenden Clusters einhergeht. Die DFT-Strukturoptimierung von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (**26a**) zeigt Übereinstimmungen mit den Röntgenstrukturdaten. Die mittlere Ni-Ni-Bindungslänge der mittels DFT berechneten Struktur beträgt 2.676 Å, die im Festkörper gefundene Bindungslänge beträgt im Mittel 2.573 Å. Die Ni-Schwefelbindungslängen stimmen auch gut überein. Das TOF-ESI Massenspektrum für Anionen von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_9]^-$ (**26a**) zeigt den Molekülpeak des Komplexanions $[\text{Ni}_7\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^-$ bei 1238.9606 [m/z]: Der Molpeak des Komplex-Anions von $[\text{Ni}_7(\mu_7\text{-S})(\mu\text{-StBu})_8]^-$ konnte im ESI-Spektrum vermutlich aufgrund seiner geringen Stabilität nicht gefunden wurde. Das kationische TOF-ESI Spektrum zeichnet sich im Wesentlichen durch den Molpeak bei 538.1922 [m/z] von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{N}^+$ aus.

Der röntgenographisch charakterisierte neutrale achtkernige Komplex $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]$ (**27**)⁶⁷ wurde hier mittels Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die elektrochemische Untersuchung von (**27**) in Acetonitril zeigt erwartungsgemäß eine reversible Redoxreaktion mit einem Halbzellenpotential von -878 mV (gegen Ag/Ag^+), welches im Oxidationsschritt auf die Entstehung des reduzierten achtkernigen Cluster-Anions $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{StBu})_9]^-$ zurückzuführen ist. Das UV/Vis-Spektrum von (**27**) zeigt eine breite Bande bei 410 nm ($1035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welche vermutlich auf einen d-d-Übergang zurückzuführen ist. Das Spektrum zeigt eine Schulter bei 225 nm ($9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie zwei Banden bei 2500 nm ($5750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 310 nm ($2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

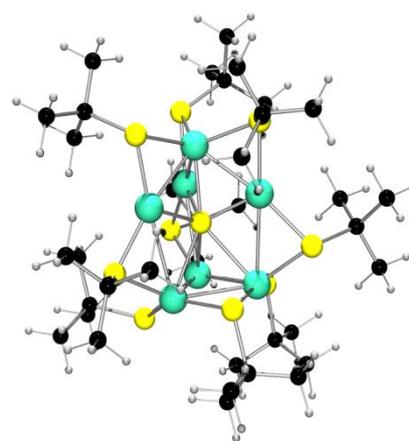


Abbildung 119: Struktur von (**26a**)

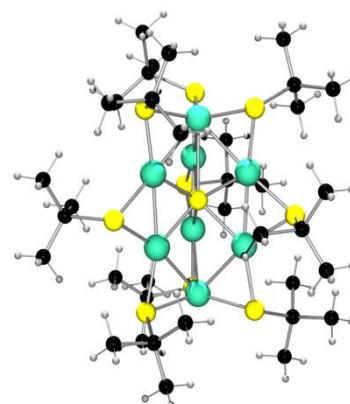


Abbildung 120: Struktur von (**27**)

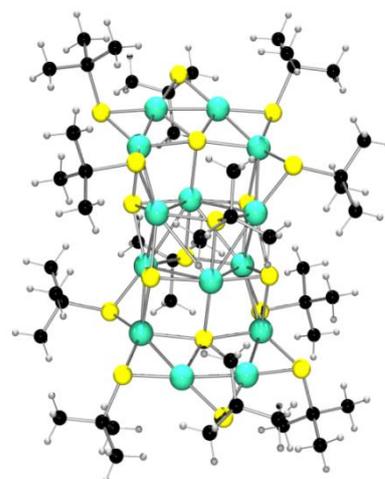


Abbildung 121: Struktur von (**28a**)

Der Komplex $[\text{Ni}_{14}(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_4(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-S}t\text{Bu})_{10}][\text{Et}_4\text{N}]$ (**28**) ist ein neues Beispiel in der Familie der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster.

Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels im Cluster beträgt +1.64. In der Mitte des $\text{Ni}_{14}\text{S}_{18}$ -Clustergerüsts befindet sich ein Ni_6S_2 -Würfel. Je drei Ni-Atome auf der Würfelober- und unterseite bilden mit vier weiteren Ni-Atomen einen stark deformierten Siebenringring in dem leicht versetzt zum Zentrum ein $\mu_5\text{-S}$ -Ligand liegt. Zudem treten vier $\mu_4\text{-S}$ -Liganden auf, die den zentralen Würfel und Teile der Ni_7 -Ringe verbrücken. Man beobachtet vier chemisch unterschiedliche Nickel-Atome $\text{Ni}^{\text{td}1}$, $\text{Ni}^{\text{td}2}$, Ni^{tp} und Ni^{qp} in (**28a**). Der mittlere Ni-Ni-

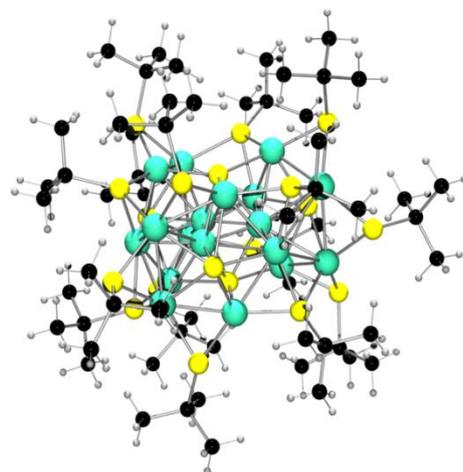


Abbildung 122: Struktur von (**29**)

Abstand im Ni_{14} -Polyeder beträgt 2.694 Å. Das UV/Vis-Spektrum in Aceton zeigt eine Schulter bei 228 nm ($\epsilon = 17950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zwei Bande bei 331 nm ($\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 425 nm ($\epsilon = 9000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die elektrochemische Untersuchungen von (**28**) in Aceton zeigt eine reversible Redoxreaktion mit einem Oxidationspeak bei -483 mV und einem Reduktionspeak bei -566 mV (gegen Ag/Ag^+).

Der Komplex $[\text{Ni}_{17}(\text{S})_5(\mu_3\text{-S}t\text{Bu})_6(\mu\text{-S}t\text{Bu})_9]$ (**29**) ist ein neutrales Mitglied der niedervalenten Nickel-Sulfid-Thiolat-Cluster-Komplexe. Gemäß Einkristall-Röntgenstrukturanalyse besitzt die Verbindung 5 μ_6 -Sulfid-, 6 μ_3 -Thiolat-, und 9 μ -Thiolat Liganden sowie vier unterschiedliche Sorten unterschiedlich koordinierter Nickel-Atome, die sowohl tetraedrisch als auch trigonalplanar von Schwefel-Liganden umgeben sind. Der Cluster teilt sich in die beiden Struktur motive Ni_5S und Ni_2S_2 auf. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in (**29**) beträgt +1.47. Der mittlere Ni-Ni-Abstand im Cluster beträgt 2.566 Å. Die mittels DFT-Rechnung ermittelten Strukturparameter zeigen gewisse Übereinstimmungen mit der Kristallstruktur von (**29**). Der mittlere Ni-Ni-Abstand der optimierten Struktur beträgt 2.698 Å. Das UV/Vis-Spektrum zeigt Übergänge bei 380 nm ($\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 630 nm, ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

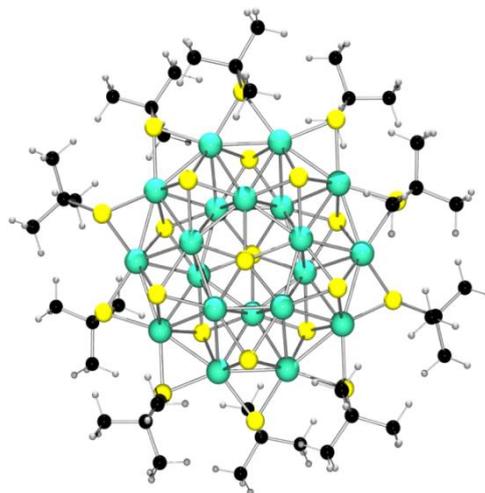


Abbildung 123: Struktur von (**30a**)

Das Komplex-Anion (**30a**) besteht aus drei Strukturelementen, die über Ni-Ni-Bindungen und verbrückende S-Atome miteinander

verknüpft sind. Basis der Struktur ist ein zehnkerniger Nickel-Thiolat-Ring $[\text{Ni}_{10}(\text{StBu})_{10}]$. Oberhalb und unterhalb von dessen Zentrum liegen zwei Ni_5 -Ringe in deren Mitte etwas oberhalb der Ni-Ringebene ein μ_5 -S-Atom liegt. Die mittlere Oxidationsstufe des Nickels in (30a) beträgt +1.6. Die mittlere Nickel-Nickel-Bindungslänge entlang der Kante der Fünfringe beträgt 2.442 Å und im äußeren zehngliedrigen Rings $[\text{Ni}_{10}(\text{StBu})_{10}]$ 2.566 Å liegt. Die cyclovoltammetrische Untersuchungen im MeCN zeigt zwei irreversible Oxidationspeaks bei +756 mV und +1179 mV und einen irreversible Reduktionspeak bei -781 mV (gegen Ag/Ag^+).

Die Komplexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StOct})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (19) $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (20) sind bekannte Strukturtypen zweikerniger niedervalenter Nickel-Komplexe mit gemischter Thiolat und Phosphin-Ligandensphäre, die elektrisch neutral sind. Der Komplex (19) konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Jedes Nickelatom in (19) hat eine ungewöhnliche trigonal-planare Koordination und ist von jeweils zwei verbrückenden *tert*-Octanthiolat-Liganden und einem terminalen Triphenylphosphin-Ligand umgeben. Die beiden Alkylsubstituenten der Sulfidbrücken sind trans-ständig ober



Abbildung 124: Struktur von (19).

und unterhalb der Ni_2S_2 -Ebene angeordnet. Die formal in der Oxidationsstufe +I vorliegenden Ni-Atome knüpfen zum Abschluss der d-Schale eine Metall-Metall-Bindung. Der Ni-Ni-Bindungsabstand in (19) beträgt 2.355(3) Å. Die elektrochemische Untersuchung von (19) und (20) zeigt keine reversible Redoxaktivität. Die beiden Komplexe zeichnen sich im UV/Vis-Spektrum erwartungsgemäß durch sehr ähnliche Übergänge bei 368 nm ($\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 483 nm ($\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 605 nm ($\epsilon = 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für (19) und bei 373 nm ($\epsilon = 1750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 486 nm ($\epsilon = 800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 610 nm ($\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für (20) aus.

Der Komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_3]$ (21) ist ein Derivat von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-StBu})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (20), welches unsymmetrisch substituiert und ebenfalls neutral ist. Die Oxidationsstufe des Nickels beträgt +1. Ein Nickel(+1)-Zentrum ist ungewöhnlich trigonal-planar von zwei verbrückenden *tert*-Butanthiolat-Liganden und einem terminalen Triphenylphosphin-Ligand umgeben ist, wobei das zweite Nickel-Zentrum im

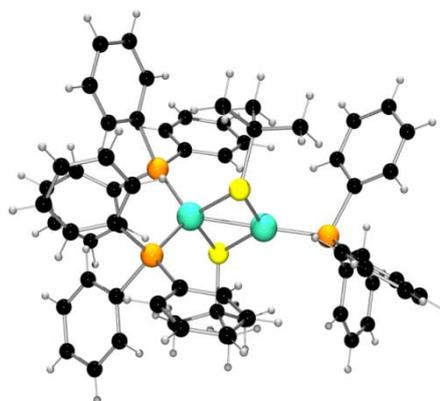


Abbildung 125: Struktur von (21)

dinuklearen Komplex annähernd tetraedrisch von zwei verbrückenden *tert*-Butanthiolat-Liganden und zwei terminalen Triphenylphosphin-Liganden koordiniert ist. Das UV/Vis-Spektrum von **(21)** zeigt drei Übergänge bei 239 nm ($\epsilon = 18000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 265 nm ($\epsilon = 16500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 360 nm ($\epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Das in Lösung vorliegende Komplexanion $[\text{Ni}_2(\text{StOct})_6]^{2-}$ (**17a**, bzw. **18a**) (Abb. 97 links) besitzt gewöhnliche Nickel(+II)-Zentren. Das Metall-Schwefel-Gerüst besteht aus zwei kantenverknüpften MS_4 -Tetraedern. Die elektrochemische Untersuchung von **17a** bzw. **18a** zeigt erwartungsgemäß keine reversiblen Redoxprozesse.

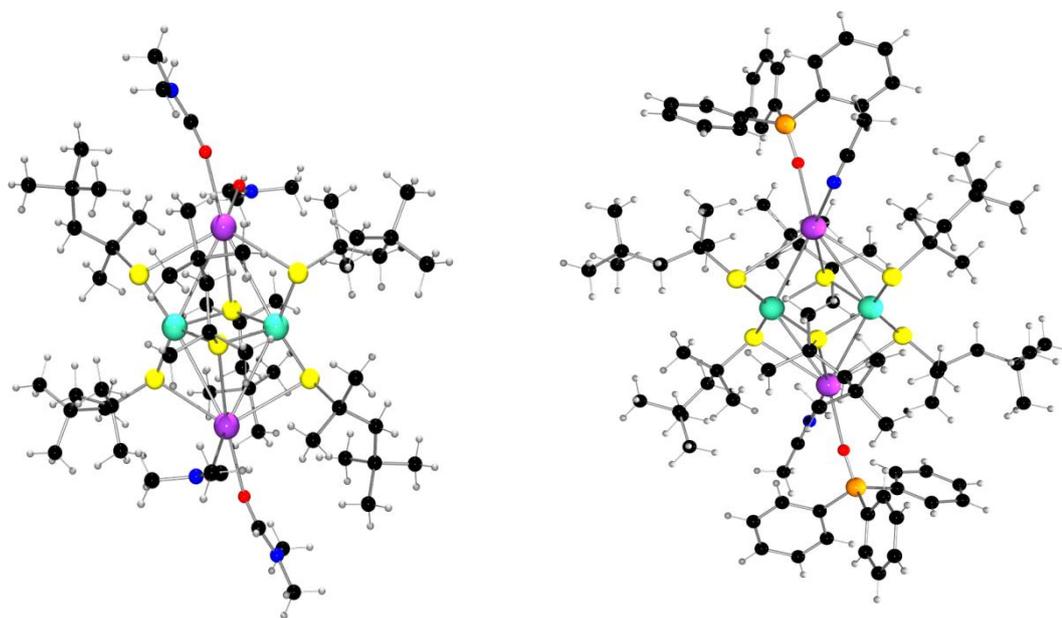


Abbildung 126: Struktur von Verbindungen **(17)** und **(18)**.

Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{SR})_2(\text{NHC})]$ [$\text{R} = \text{Pent}$ (**12**) *t*Oct (**13**), Ad (**14**) *t*Bu (**15**), NHC = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) können entweder bei der Umsetzung von $[(\text{NHC})_2\text{NiCl}_2]$ mit Thiolat oder *in situ* ausgehend von Thiol und überschüssigem NHC mit Ni(+II)-Chlorid hergestellt werden. Die Komplexe zeigen die für Ni(+II) im starken Ligandenfeld typische quadratisch planare Koordination. Aus sterischen Gründen konnte dabei nur das *trans*-Isomer dieser Komplexe isoliert werden. Die UV/Vis-Spektren dieser Komplexe und deren Cyclovoltammogramme sind jeweils sehr ähnlich. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass diese Komplexe reversibel zu Ni(+III) oxidiert werden können.

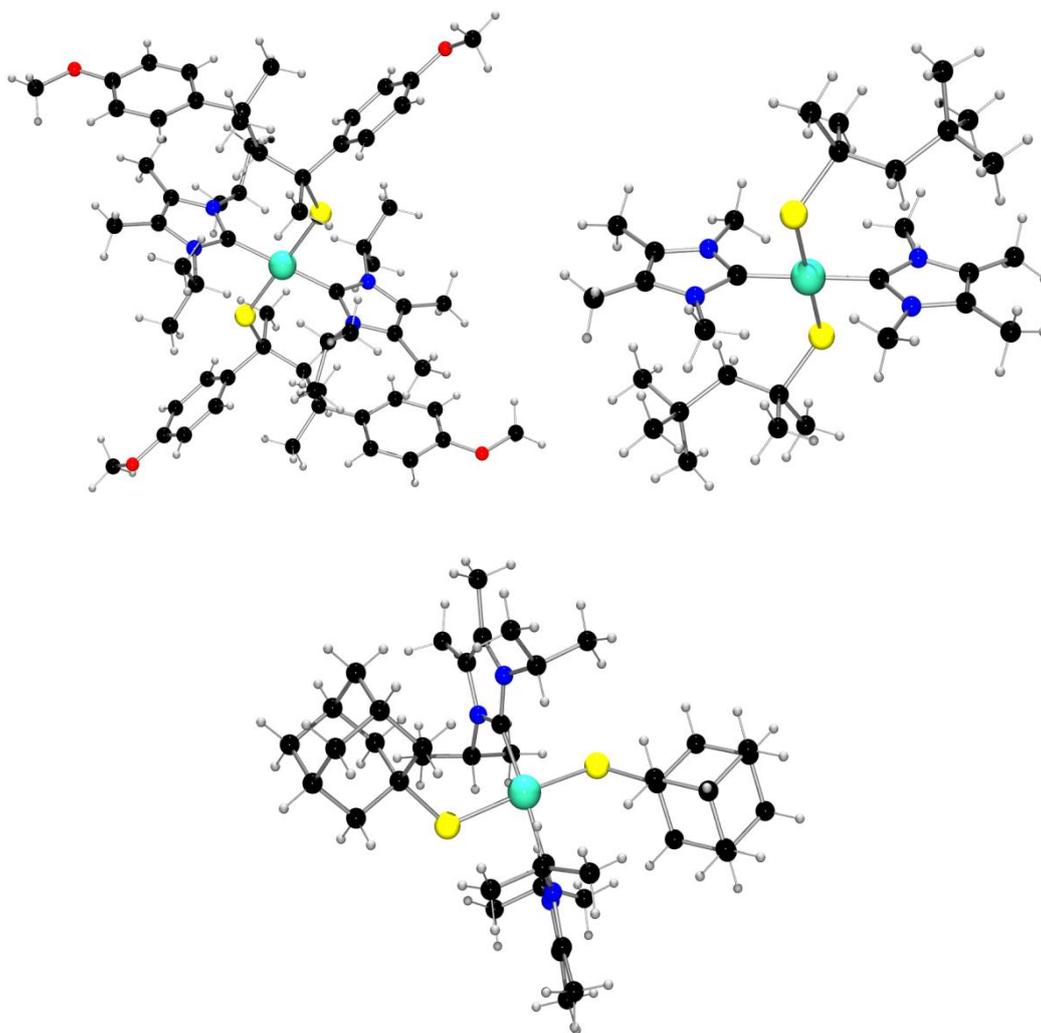


Abbildung 127: Struktur von Verbindungen (12), (13) und (14).

6. Anhang

Tabelle A.1:

[Ni ₅ (μ ₅ -S)(μ-StOct) ₅][BzEt ₃ N] (23) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₅₃ H ₁₀₇ NNi ₅ S ₆
Formalgewicht	622.15
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 13.750(2) Å b = 14.610(3) Å β = 97.022(4)° c = 17.620(3) Å
Volumen der Elementarzelle	3241.8(9) Å ³
Z	4
Dx	1.275 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.650 mm ⁻¹
F(000)	1336
Kristallgröße	0.47 x 0.41 x 0.33 mm ³
Messbereiche	1.51 to 27.88°
Index-Bereiche	-18<=h<=18, -19<=k<=19, -17<=l<=23
Gemessene Reflexe	30465
Davon unabhängig	15350 [R(int) = 0.0460]
Vollständigkeit bis theta = 27.88°	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.6121 and 0.5111
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	15350 / 15 / 614
Anpassung auf F ²	0.986
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0458 / 0.1054
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0792 / 0.1201
Rest-Differenzelektronendichte	0.910 und -0.538 e.Å ⁻³

Tabelle A.2:

[Ni ₅ (μ ₅ -S)(μ-StPent) ₅][BzEt ₃ N] (24) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₃₈ H ₇₇ NNi ₅ S ₆
Formalgewicht	1033.92
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 11.314(7) Å b = 13.937(9) Å β = 83.729(12)°. c = 15.577(9) Å
Volumen der Elementarzelle	2394(3) Å ³
Z	2
Dx	1.434 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.218 mm ⁻¹
F(000)	1096
Kristallgröße	0.48 x 0.43 x 0.37 mm ³
Messbereiche	1.49 to 27.88°.
Index-Bereiche	-14<=h<=13, -18<=k<=18, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	21521
Davon unabhängig	11267 [R(int) = 0.0837]
Vollständigkeit bis theta = 27.88°	98.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.4942 and 0.4158
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11267 / 0 / 451
Anpassung auf F ²	1.024
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0943 / 0.2292
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.1904 / 0.2816
Rest-Differenzelektronendichte	2.134 and -1.624 e.Å ⁻³

Tabelle A.3:

[Ni ₁₄ (μ ₅ -S) ₂ (μ ₄ -S) ₄ (μ ₃ -S <i>t</i> Bu) ₂ (μ ₂ -S <i>t</i> Bu) ₁₀][Et ₄ N] (28)	
Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₅₆ H ₁₂₈ NNi ₁₄ S ₁₈
Formalgewicht	2214.50
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 13.842(3) Å b = 14.080(3) Å β = 115.07(3)°. c = 14.099(3) Å
Volumen der Elementarzelle	2368.5(8) Å ³
Z	3
Dx	1.679 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.627 mm ⁻¹
F(000)	1248
Kristallgröße	0.40 x 0.23 x 0.19 mm ³
Messbereiche	1.57 to 27.88°.
Index-Bereiche	-18<=h<=18, -17<=k<=18, -18<=l<=18
Gemessene Reflexe	22759
Davon unabhängig	11259 [R(int) = 0.0195]
Vollständigkeit bis theta = 27.88°	99.5 %
Absorptionskorrektur	None
Max. und min. Transmission	0.7236 and 0.5296
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11259 / 0 / 450
Anpassung auf F ²	0.986
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0278 / 0.0690
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0343 / 0.0729
Rest-Differenzelektronendichte	0.739 and -0.346 e.Å ⁻³

Tabelle A.4:

[Ni ₂₀ (μ ₅ -S) ₂ (μ ₄ -S) ₁₀ (μ ₂ -S <i>t</i> Bu) ₁₀][NEt ₄] ₂ (30) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	(NC ₂ H ₅) ₂ (C ₄₀ H ₉₀ Ni ₂₀ S ₂₂)
Formalgewicht	2710.94
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Gitterkonstanten	a = 16.7093(16) Å b = 12.1225(11) Å β = 97.9° c = 23.475(2) Å
Volumen der Elementarzelle	4710.0(8) Å ³
Z	2
D _x	1.912 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.404 mm ⁻¹
F(000)	2306
Kristallgröße	0.48 x 0.04 x 0.03 mm
Messbereiche	0.96 to 27.88°
Index-Bereiche	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	46104
Davon unabhängig	23316 [R(int) = 0.0591]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.9048 and 0.2919
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11230 / 0 / 451
Anpassung auf F ²	0.987
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0396 / 0.0679
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0696 / 0.0776
Rest-Differenzelektronendichte	0.788 und -0.613 e.Å ⁻³

Tabelle A.5:

[Ni ₂ (μ-SrOct) ₂ (Ph ₃ P) ₂] (19) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₅₂ H ₆₄ Ni ₂ P ₂ S ₂
Formalgewicht	932.51
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 11.071(6) Å b = 14.117(7) Å β = 98.234(9)° c = 16.749(8) Å
Volumen der Elementarzelle	2363(2) Å ³
Z	2
Dx	1.311 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.987 mm ⁻¹
F(000)	988
Kristallgröße	0.27 x 0.22 x 0.20 mm ³
Messbereiche	1.58 to 27.88°.
Index-Bereiche	-13<=h<=14, -18<=k<=16, -22<=l<=22
Gemessene Reflexe	21446
Davon unabhängig	11202 [R(int) = 0.1888]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.8270 and 0.7765
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11202 / 0 / 524
Anpassung auf F ²	0.645
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0583 / 0.0764
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.2504 / 0.1293
Rest-Differenzelektronendichte	0.656 and -0.688 e.Å ⁻³

Tabelle A.6:

[Ni ₂ (μ-S <i>t</i> Bu) ₂ (Ph ₃ P) ₃] (21) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₆₈ H ₇₂ N ₃ Ni ₂ P ₃ S ₂
Formalgewicht	1205.74
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trikin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 13.409(4) Å b = 15.474(5) Å β = 100.942(5)° c = 15.504(4) Å
Volumen der Elementarzelle	3082.0(16) Å ³
Z	2
Dx	1.299 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.799 mm ⁻¹
F(000)	1268
Kristallgröße	0.23 x 0.12 x 0.08 mm ³
Messbereiche	1.35 to 27.88°.
Index-Bereiche	16 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	29161
Davon unabhängig	14629 [R(int) = 0.1377]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.9388 and 0.8375
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	14629 / 0 / 706
Anpassung auf F ²	0.594
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0517 / 0.0798
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.2010 / 0.1295
Rest-Differenzelektronendichte	0.578 und -0.390 e.Å ⁻³

Tabelle A.7:

[Ni ₂ (StOct) ₆ K ₂ (DMF) ₄] (17) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₆₀ H ₁₃₀ K ₂ N ₄ Ni ₂ O ₄ S ₆
Formalgewicht	1359.66
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trikin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 11.7075(15) Å b = 12.1827(16) Å β = 106.998(2)°. c = 15.1428(19) Å
Volumen der Elementarzelle	1908.8(4)Å ³
Z	1
Dx	1.183 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.807 mm ⁻¹
F(000)	740
Kristallgröße	0.48 x 0.43 x 0.40 mm ³
Messbereiche	1.52 to 28.44°.
Index-Bereiche	-15<=h<=15, -16<=k<=16, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	18415
Davon unabhängig	9377 [R(int) = 0.0219]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7383 and 0.6979
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	9377 / 15 / 354
Anpassung auf F ²	1.049
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0430 / 0.1142
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0528 / 0.1211
Rest-Differenzelektronendichte	0.966 und -0.571 e.Å ⁻³

Tabelle A.8:

[Ni ₂ (S ^t Oct) ₆ K ₂ (OPPh ₃) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (18) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₈₈ H ₁₃₈ K ₂ N ₂ Ni ₂ O ₂ P ₂ S ₆
Formalgewicht	1705.92
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trikin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 13.129(6) Å b = 13.564(6) Å β = 81.965(9)°. c = 14.719(7) Å
Volumen der Elementarzelle	2331.8(19) Å ³
Z	1
Dx	1.215 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.706 mm ⁻¹
F(000)	916
Kristallgröße	0.41 x 0.22 x 0.20 mm ³
Messbereiche	1.43 to 27.88°.
Index-Bereiche	-15<=h<=17, -17<=k<=17, -19<=l<=19
Gemessene Reflexe	21195
Davon unabhängig	11039 [R(int) = 0.0803]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.8717 und 0.7607
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	11039 / 0 / 470
Anpassung auf F ²	0.949
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0644 / 0.1456
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.1137 / 0.1672
Rest-Differenzelektronendichte	1.035 und -1.480 e.Å ⁻³

Tabelle A.9:

[Ni(SPent) ₂ (NHC) ₂] (12). Daten zur Röntgenstrukturanalyse		
Summenformel	C ₆₂ H ₉₀ N ₄ NiO ₄ S ₂	
Formalgewicht	1078.21	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 14.6367(9) Å b = 11.2707(6) Å c = 17.8645(10) Å	β = 90.938(1)°.
Volumen der Elementarzelle	2946.6(3) Å ³	
Z	2	
D _x	1.215 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.449 mm ⁻¹	
F(000)	1164	
Kristallgröße	0.39 x 0.27 x 0.24 mm ³	
Messbereiche	1.81 to 27.88°.	
Index-Bereiche	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	26947	
Davon unabhängig	7037 [R(int) = 0.0623]	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8999 and 0.8444	
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)	
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	7037 / 0 / 335	
Anpassung auf F ²	1.034	
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0598 / 0.1343	
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0913 / 0.1501	
Rest-Differenzelektronendichte	0.701 and -0.527 e.Å ⁻³	

Tabelle A.10:

[Ni(<i>Sr</i> Oct) ₂ (NHC) ₂] (13) Daten zur Röntgenstrukturanalyse		
Summenformel	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ NiS ₂	
Formalgewicht	597.63	
Messtemperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Trikin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.22(2) Å b = 9.51(3) Å c = 9.60(3) Å	β = 97.82(5)°.
Volumen der Elementarzelle	802(4) Å ³	
Z	1	
Dx	1.237 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.760 mm ⁻¹	
F(000)	726	
Kristallgröße	0.48 x 0.03 x 0.02 mm ³	
Messbereiche	2.14 to 26.37°.	
Index-Bereiche	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	6035	
Davon unabhängig	3236 [R(int) = 0.2233]	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9850 and 0.7119	
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)	
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	3236 / 0 / 174	
Anpassung auf F ²	1.003	
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.1646 / 0.3265	
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.3076 / 0.4008	
Rest-Differenzelektronendichte	1.412 and -0.615 e.Å ⁻³	

Tabelle A.11:

[Ni(SAd) ₂ (NHC) ₂] (14) Daten zur Röntgenstrukturanalyse		
Summenformel	C ₄₂ H ₇₀ N ₄ NiS ₂	
Formalgewicht	753.85	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 10.9519(5) Å b = 12.9481(6) Å c = 14.8081(6) Å	β = 77.532(1)°.
Volumen der Elementarzelle	2022.25(15) Å ³	
Z	2	
Dx	1.238 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.617 mm ⁻¹	
F(000)	820	
Kristallgröße	0.44 x 0.35 x 0.27 mm ³	
Messbereiche	1.41 to 27.88°.	
Index-Bereiche	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -19<=l<=18	
Gemessene Reflexe	19198	
Davon unabhängig	9593 [R(int) = 0.0276]	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8511 and 0.7730	
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)	
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	9593 / 0 / 446	
Anpassung auf F ²	1.045	
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0402 / 0.0975	
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0514 / 0.1046	
Rest-Differenzelektronendichte	0.515 und -0.249 e.Å ⁻³	

Tabelle A.12:

[Ni(<i>S<i>t</i></i> Bu) ₂ (NHC) ₂] (15) Daten zur Röntgenstrukturanalyse		
Summenformel	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ NiS ₂	
Formalgewicht	597.63	
Messtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 11.7882(5) Å b = 10.0359(5) Å c = 29.7373(14) Å	β = 100.3610(10)°.
Volumen der Elementarzelle	3460.7(3) Å ³	
Z	4	
Dx	1.147 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.704 mm ⁻¹	
F(000)	1304	
Kristallgröße	0.33 x 0.28 x 0.25 mm ³	
Messbereiche	1.76 to 27.87°.	
Index-Bereiche	-15 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -39 ≤ l ≤ 38	
Gemessene Reflexe	31808	
Davon unabhängig	8267 [R(int) = 0.0503]	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8436 and 0.8008	
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)	
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	8267 / 0 / 338	
Anpassung auf F ²	1.045	
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0423 / 0.0915	
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0641 / 0.1001	
Rest-Differenzelektronendichte	0.610 and -0.285 e.Å ⁻³	

Tabelle A.13:

[(NHC) ₂ NiCl ₂] (10) Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₂₂ H ₄₀ Cl ₂ N ₄ Ni
Formalgewicht	490.19
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 14.1705(12) Å b = 11.7386(10) Å β = 90°. c = 15.2183(13) Å
Volumen der Elementarzelle	2531.4(4) Å ³
Z	4
Dx	1.286 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.993 mm ⁻¹
F(000)	1048
Kristallgröße	0.41 x 0.33 x 0.25 mm ³
Messbereiche	2.62 to 27.87°.
Index-Bereiche	-18<=h<=18, -14<=k<=15, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	22197
Davon unabhängig	3017 [R(int) = 0.0585]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7894 and 0.6863
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	3017 / 0 / 135
Anpassung auf F ²	1.016
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0463 / 0.1080
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0827 / 0.1254
Rest-Differenzelektronendichte	0.425 and -0.532 e.Å ⁻³

Tabelle A.14:

[NiS ₄ C ₂ (NHC) ₂ I ₂] (16)	
Daten zur Röntgenstrukturanalyse	
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ I ₂ N ₄ Ni S ₄
Formalgewicht	825.35
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Gitterkonstanten	a = 8.5969(5) Å b = 17.0738(11) Å β = 107.3070(10)° c = 11.4504(7) Å
Volumen der Elementarzelle	1604.61(17) Å ³
Z	2
Dx	1.708 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.809 mm ⁻¹
F(000)	820
Kristallgröße	0.42 x 0.37 x 0.18 mm ³
Messbereiche	2.21 to 27.88°
Index-Bereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 22, -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	14588
Davon unabhängig	3824 [R(int) = 0.0249]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.6318 and 0.3850
Verfeinerung F ²	kleinste Quadrate (volle Matrix)
Zahl der Reflexe / Restraints / Variablen	3824 / 0 / 160
Anpassung auf F ²	1.048
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0234 / 0.0556
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0289 / 0.0581
Rest-Differenzelektronendichte	0.856 and -0.360 e.Å ⁻³

7. Literaturverzeichnis

- [1] R. R. Crichton, *Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier Verlag, Amsterdam **2008**.
- [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] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [5] A. G. Sykes, *Advances in Inorganic chemistry*, 32, Academic Press Inc., London, **1988**.
- [6] J. B. Sumner *J. Biol. Chem.*, **1926**, 69, 435.
- [7] R. Bartha, E. J. Ordal, *J. Bacteriol.*, **1965**, 89, 1015.
- [8] G. Diekert, U. Konheiser, K. Piechulla and R. K. Thauer, *J. Bacteriol.*, **1981**, 148(2), 459.
G. Diekert, R. Jaenchen and R. K. Thauer, *FEBS Letter*, **1980**, 119, 118.
G. B. Diekert, E. G. Graf, and R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.*, **1979**, 122, 117.
P. Schoenheit, J. Moll, and R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.*, **1979**, 123, 105.
- [9] R. K. Thauer, *Science*, **2001**, 293, 1264.
- [10] H. Kaluarachi, Kim C. Chan Chung and D. B. Zamble, *Nat. Prod. Rep.*, **2010**, 27, 681.
- [11] S. W. Ragsdale, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 1657.
- [12] S. W. Ragsdale, *J. Biol. Chem.*, **2010**, 284, 18571.
- [13] W. Beck, K. Severin, *Chemie in unserer Zeit*, **2002**, 6, 356.
- [14] Malcom, A. Halcrow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 1193.
- [15] C. Fichtner, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2005**.
- [16] Vignais, P. M.; Billoud, B.; Meyer, *J. FEMS Microbiol. Rev.*, **2001**, 25, 455.
- [17] A) R. K. Thauer, *Annu. Rev. Biochem.*, **2010**, 507. B) R. K. Thauer, *Science*, **2001**, 1264.
- [18] T. Kentemich, G. Haverkamp, H. Bothe, *Naturwissenschaften*, **1990**, 12.
- [19] M. E. Pandelia, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6991.
- [20] S. W. Ragsdale, *J. Biol. Chem.*, **2009**, 28, 18571.
- [21] M. Blokesch, *Dissertation*, Ludwig-Maxmillian Universität München, **2004**.
- [22] R. Wünschiers, Biowasserstoff, *Uni. of Applied Sciences*, Mittweida.
- [23] R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. Albracht, *Nature*, **1997**, 385, 126.
- [24] A. Volbeda, J.C. Fontecilla-Camps, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1609.
- [25] W. Lubitz, E. Reijerse, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4331.
- [26] D. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1582.
- [27] H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer. *Science*, **2001**, 293, 1281.
- [28] S. W. Ragsdale, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 1657.
- [29] R. P. Hausinger, *Science*, **2003**, 10, 234.
- [30] S. B. Mulrooney, R. P. Hausinger, *Microbio. Rev.*, **2003**, 27, 239.
- [31] S. W. Ragsdale, *J. Biol. Chem.*, , **2009**, 284, 18571.

- [32] P. A. Lindahl, H. Sigel, A. Sigel, *Metal-Carbon Bonds in Enzymes and Cofactors, Metal Ions in Life Sciences*, **2009**.
- [33] S. W. Ragsdale, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, **2004**, 39, 165.
- [34] W. Grabarse, S. Shima, F. Mahlert, E. C. Duin, R. K. Thauer, U. Ermler, In *Handbook of Metalloproteins*; A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghart, Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **2001**; 897.
- [35] U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud, and R. K. Thauer, *Science*, **1997**, 278, 1457.
- [36] P. E. Cedervall, M. Dey, A. R. Pearson, S. W. Ragsdal, C. M. Welmot, *Biochemistry*, **2010**, 49, 7683.
- [37] J. Ellermann, R. Hedderich, R. Bocher and R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.*, **1988**, 172, 669.
- [38] G. Färber, W. Keller, C. Kratky, B. Jaun, A. Pfaltz, C. Spinner, A. Kobelt, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 697. A. Fässler, A. Kobelt, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, C. Bladen, A. R. Battersby, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 2287. A. Pfaltz, B. Jaun, A. Fässler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Diekert, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 65, 828. D. A. Livingston, A. Pfaltz, J. Schreiber, A. Eschenmoser, D. Ankel-Fuchs, J. Moll, R. Jaenchen, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 334.
- [39] C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry*, **1987**, 4901.
- [40] R. P. Hausinger, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1997**, 2, 279.
- [41] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 657.
- [42] K. Matsumoto, H. Nakano, S. OOI, *Chem. Lett.*, **1988**, 5, 823.
- [43] B. Krebs, G. Henkel, *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [44] A. Silver, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chim. Act.*, **1993**, 205, 9.
- [45] A) D. G. Holah, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1932. B) D. G. Holah, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6917.
- [46] A) T. Yamamura, H. Miyamae, Y. Katayama, Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1985**, 3, 269. B) K. Matsumoto, H. Nakano, S. OOI, *Chem. Lett.*, **1988**, 5, 823.
- [47] A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50b, 1464.
- [48] S. G. Rosenfield, W. H. Armstrong, and P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3014.
- [49] M. Köckerling und G. Henkel, *Zeitsch. Krist.*, **1994**, 209, 186.
- [50] L. Maelia, M. Millar and S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4594.
- [51] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfamas, A. Simopoulos and A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3350.
- [52] A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 948.
- [53] G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779.
- [54] A. D. Watson, C. H. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2820.
- [55] A. Müller, *Dissertation*, Universität Duisburg, Duisburg, **1997**.
- [56] W. Tremel, B. Krebs and G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 80, L31.
- [57] A. Müller, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1005.

- [58] K. Matsumoto, I. Nikanishi, H. Nakano, S. OOI, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 4501.
- [59] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 769, dort zit lit.
- [60] W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3886.
- [61] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 61.
- [62] M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 1121.
- [63] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altava und J. L. Brioso, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 39.
- [64] B. K. Koo, E. Block, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 1397.
- [65] S. A. Ivanov, M. A. Kozee, W. A. Merrill, S. Agarwal, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4105.
- [66] M. Köckerling, *Dissertation*, Universität Duisburg, Duisburg, **1992**.
- [67] A) M. Özer, *Diplomarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2005**. B) M. Özer, *Dissertation*, Universität Paderborn, Paderborn, **2009**.
- [68] A. Müller, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1005.
- [69] A. Müller, *Dissertation*, Universität Duisburg, Duisburg, **1997**.
- [70] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3407.
- [71] O. L. Sydora, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkowsky, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.*, **2004**, 650.
- [72] T. Krüger, *Dissertation*, Universität Münster, Münster, **1990**.
- [73] M. Ito, T. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2215.
- [74] J. S. Kim, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4115.
- [75] (a) J. Torres-Nieto, W. W. Brennessel, W. D. Jones, J. J. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4120.
(b) D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7606.
- [76] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1527.
- [77] Nishio, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, *4*, 205.
- [78] N. Kornblum, J. Widmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*:22, 7086.
- [79] B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, L. V. Chernish, E. P. J. Dahl, S. Liu, K. M. R. Carlson, A. A. Fokin, R. P. Schreiner, *Organic Letters*, **2006**, *9*, 1767.
- [80] A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, *Chemistry Letters*, **1975**, 983.
- [81] (a) P. Beak, W. J. Worley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*:13, 4142. (b) P. Beak, W. J. Worley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*:2, 597.
- [82] H. S. Bertz, G. Dabbagh, M. L. Williams, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4415.
- [83] L. G. Fael, J. L. Kice, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 2507.
- [84] (a) C. Hamdouchi, H. M. Warborsky, In *Handbook of Grignard-Reagents*, G. S. Silverman, P. E. Rakita, Eds.; Dekker: New York, **1996**. (b) J. F. Garst, M. P. Soriaga, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 623. (c) P. Canonne, G. Foscolos, H. Caron, G. Lemay, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 3563.
- [85] K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Toenes, E. Alig, I. Saenger, H. W. Lerner, *Chem. Commun.*, **2005**, 3442.
- [86] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 494.

- [87] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, *7*, 141.
- [88] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 42.
- [89] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 772.
- [90] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1627.
- [91] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- [92] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561.
- [93] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1994**, *49b*, 1473.
- [94] K. M. Van Heuvelen, J. Cho, T. Dingee, C. G. Riordan, T. C. Brunold, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6535.
- [95] R. T. Stibrany, S. Fox, P. K. Bharadwaj, H. J. Schugar, und J. A. Potenza, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8234.
- [96] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford University press, New York, **1999**.
- [97] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4467.
- [98] a) Y. Matsunaga, K. Fujisawa, N. Ibi, Y. Miyashita, K. Okamoto, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 325.
b) R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 84.
- [99] C. Zhang, T. Matsumoto, M. Samoc, S. Petrie, S. Meng, T. C. Corkery, R. Stranger, J. Zhang, M. G. Humphrey, K. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 4209.
- [100] S. I. Gorelsky, L. Basumallick, J. Vura-Weis, R. Sarangi, K. O. Hodgson, B. Hedman, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4947.
- [101] J. Cho, G. P. A. Yap, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11308.
- [102] R. Angamuthu, E. Bouman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 5578.
- [103] J. R. Nicholson, G. Christou, J. C. Hueeman, K. Folting, *Polyhedron*, **1985**, *6*, 863.
- [104] S. B. Choudhury, M. A. Pressler, S. A. Mirza, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4831.
- [105] E. I. Solomon, S. I. Gorlesky, A. Dey, *J. Comput. Chem.*, **2005**, *27*, 1415.
- [106] D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 340.
- [107] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 993.
- [108] B. Corain, B. Longato, R. Angeletti, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *104*, 15.
- [109] G. Garton, D. E. Henn, H. M. Powell and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3625.
- [110] A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Acta Cryst.*, *E57*, **2001**, 308.
- [111] L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 719.
- [112] M. C. Browning, R. F. B. Davies, D. J. Morgan, L. E. Sutton und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4816.
- [113] J. D. Franolic, W. Y. Wang, und M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6587.
- [114] C. E. Kriley, C. J. Woolley, M. K. Krepps, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *300–302*, 200.
- [115] B. R. Dible, M. S. Sigman, und Atta M. Arif, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3774.
- [116] U. Denninger, J. J. Schneider, G. Wilke, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *213*, 129.
- [117] D. A. Vicic und William D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606.

- [118] I. Nakanishi, S. Tanaka, K. Matsumoto, *Act. Cryst.*, **1994**, C50, 58.
- [119] M. Capdevila, P. G-Duarte, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1990**, 143.
- [120] C. M. Lee, T. W. Chiou, H. H. Chen, C.Y. Chiang, T. S. Kuo, W. F. Liaw, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8913.
- [121] G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1064.
- [122] G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779.
- [123] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 418.
- [124] A. G. Tennyson, S. Dhar, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15087.
- [125] Z. h. Liu, Y. C. Xu, L. Z. Xie, H. M. Sun, Q. Shen und Y. Zhang, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 4697.
- [126] D. Sellmann, C. Allmann, F. Heinemann, F. Knoch, J. Sutter, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 291.
- [127] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 538.
- [128] K. Miki, H. Taniguchi, Y. Kai, N. Kasai, K. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1178.
- [129] W. K. Dean, R. S. Charles, D. G. V. Derveer, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3328.
- [130] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Organometallics*, **1992**, 11, 2346.
- [131] C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 582.
- [132] W. A. Hermann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics*, **1997**, 16, 2209.
- [133] R. E. Douthwaite, D. Häussinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, *Organometallics*, **1999**, 18, 4584.
- [134] X. Wang, S. Liu, G.-X. Jin, *Organometallics*, **2004**, 23, 6002.
- [135] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics*, **1989**, 8, 2836.
- [136] I. A. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1201.