

Strukturen der mehrkernigen Nickelthiolato-Komplexe [(μ -SMe) $_2$ (Ni(MeNHCS $_2$)) $_2$] und *cyclo*-[(μ -SMe) $_2$ Ni] $_6$

Structures of Two Polynuclear Nickel-Thiolato-Complexes
[(μ -SMe) $_2$ (Ni(MeNHCS $_2$)) $_2$] and *cyclo*-[(μ -SMe) $_2$ Ni] $_6$

Klaus Schulbert, Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48161 Münster

Z. Naturforsch. **49b**, 770–772 (1994); eingegangen am 26. Januar 1994

Thiolato Complexes of Nickel

The reactions of N-substituted dithiocarbamic acid esters and nickel acetate yield, by partial degradation of the esters, the polynuclear nickel thiolato complexes *cyclo*-[(μ -SMe) $_2$ Ni] $_6$, **1** and [(μ -SMe) $_2$ (Ni(MeNHCS $_2$)) $_2$], **2**. Their crystal structures have been determined. The Ni coordination spheres are comprised of four sulfur atoms in a planar arrangement. **1** is a second, highly symmetrical modification of the already known cyclic hexamer Ni $_6$ (SMe) $_{12}$. In **2** two Ni(PhNHCS $_2$) moieties are bridged to dimers by thiolato groups. Two of these dimers are connected to a tetramer by weak axial Ni–S interactions. Crystal data for **1**: monoclinic, space group P2 $_1$ /n, $a = 986.1(2)$, $b = 1308.1(3)$, $c = 1228.6(2)$ pm, $\beta = 96.07(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.072$, $R_w = 0.062$, 3797 reflections. **2**: orthorhombic, space group Pnma, $a = 1790.0(4)$, $b = 1806.7(4)$, $c = 934.4(2)$ pm, $Z = 4$, $R = 0.061$, $R_w = 0.051$, 2079 reflections.

1. Einleitung

Liganden mit Thioamidgruppen besitzen eine vielseitige Komplexchemie [1, 2]. Ihre Flexibilität basiert unter anderem auf der Thion-Thiolat-Tautomerie $\text{–NHC(=S)–} \rightleftharpoons \text{–N=C(SH)–}$. Wir haben unter diesem Aspekt das Koordinationsverhalten von Dithiocarbaminsäureestern $\text{R}_1\text{R}_2\text{NC(=S)SMe}$ ($\text{R}_1 = \text{H, Me, Ph}$; $\text{R}_2 = \text{H, Me}$) untersucht [3–5]. In monomeren, dimeren oder polymeren Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen liegen die Liganden in der Thionform vor und haben terminale und verbrückende Funktionen. Eine Ausnahme bildet das sechskernige $[\text{Cu}_6(\text{PhNC(S)SMe})_6]$, in welchem die Liganden deprotoniert sind und somit in der Imino-Thiolat-Form vorliegen [5]. Nickel(II)-Komplexe mit Imino-Thiolat-Liganden zeigen katalytische Aktivität und stellen funktionelle Modelle für Nickelenzyme dar [6]. Wir versuchten daher, Imino-Thiolat-Komplexe des Nickels durch Reaktion von Nickel(II)acetat mit den Dithiocarbaminsäureestern Me(H)NC(=S)SMe und Ph(H)NC(=S)SMe darzustellen. Die Reaktionen führten allerdings

nicht zu den gewünschten Verbindungen. Neben wenig definierten Produkten entstanden in geringer Ausbeute schwarze Kristalle, deren analytische Daten und Schwingungsspektren zunächst nicht zu deuten waren. Wir bestimmten daher ihre Struktur auf röntgenographischem Wege.

2. Experimentelles

Synthesen

cyclo-[(μ -SMe) $_2$ Ni] $_6$ (**1**). Eine Lösung von 0,35 g (2 mmol) Nickel(II)acetat in 10 ml Wasser wird vorsichtig mit einer Lösung von 0,73 g (4 mmol) N-Phenyl-S-methyldithiocarbaminsäureester in 10 ml Ethanol überschichtet. Nach mehreren Tagen entstehen schwarze Kristalle neben einem braunen voluminösen Niederschlag.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ni}_6\text{OS}_{12}$ (917,4)

Ber. C 15,71 H 3,96%,

Gef. C 15,24 H 3,85%.

[(μ -SMe) $_2$ (Ni(MeNHCS $_2$)) $_2$] (**2**). Kristalle von **2** wurden auf analoge Weise unter Verwendung von N-Methyl-S-methyldithiocarbaminsäure erhalten.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}_4\text{S}_{12}$ (847,9)

Ber. C 17,00 H 3,33 N 6,61%,

Gef. C 16,27 H 3,27 N 6,24%.

Strukturbestimmung

Kristallographische Daten, Angaben zu den Meßbedingungen und zur Strukturverfeinerung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

0932–0776/94/0600–0770 \$06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturaufklärung.

Verbindung	1	2
Molmasse	917,4	847,9
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pnma$
<i>a</i> (pm)	986,1(2)	1790,0(4)
<i>b</i> (pm)	1308,1(3)	1806,7(4)
<i>c</i> (pm)	1228,6(2)	934,4(2)
β (°)	96,07(3)	–
<i>V</i> (nm ³)	1,576	3,022
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} (g·cm ^{−3})	1,933	1,863
ρ_{gef} (g·cm ^{−3})	1,928	1,864
Kristallgröße (mm)	0,05×0,14×0,07	0,06×0,08×0,04
Abs. Koeff. μ (cm ^{−1})	22,0	23,3
Abs. Korr.	ψ -scan	ψ -scan
2 θ max.	4–54	4–50
Gemessene Reflexe	3797	2079
Unabhängige Reflexe mit $I > 1,96\sigma(I)$	761	1059
Parameter	196	157
<i>R</i>	0,072	0,061
<i>R_w</i>	0,062	0,051

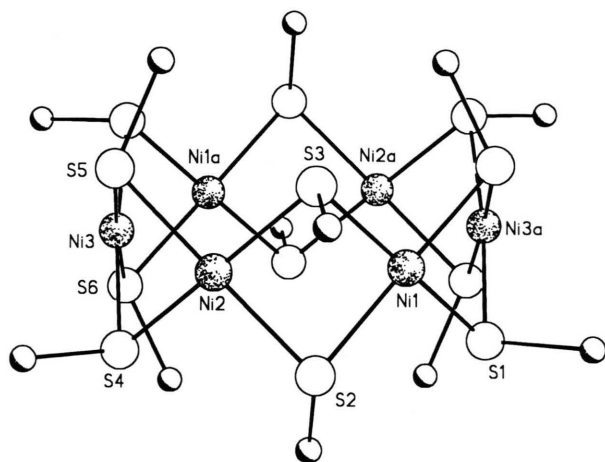
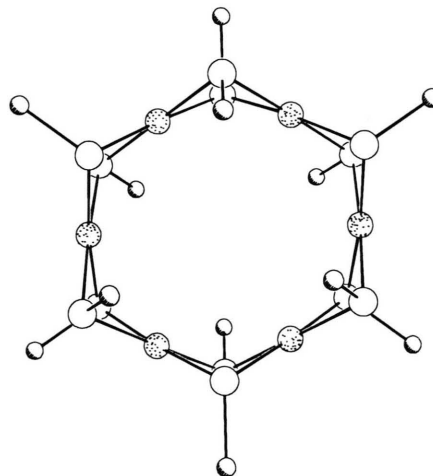
sind in Tab. I zusammengestellt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit Standardverfahren. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58224, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Beschreibung der Strukturen

1 und **2** enthalten als Liganden lediglich Bruchstücke der eingesetzten Liganden. Die Bruchstücke sind durch Spaltung von C–S-Bindungen entstanden [7]. Im sechskernigen Nickel-Thiolatkomplex **1** ist Nickel quadratisch-planar von Schwefel umgeben und über $\mu(\text{SR})$ -Gruppen ($\text{R} = \text{Me}$) verbrückt (s. Abb. 1). Analog aufgebaute Verbindungen sind mit $\text{R} = \text{Et}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}_2$ bekannt [8]. Auch wurde vor kurzem eine weitere Modifikation von **1** beschrieben [9]. Tab. II enthält einen Vergleich einiger Parameter dieser Verbindungen. Die Strukturen von **1** und $\text{Ni}_6(\text{SEt})_{12}$ sind einander sehr ähnlich. Dagegen besitzt die **2**. Modifikation von $\text{Ni}_6(\text{SMe})_{12}$ im Vergleich zu **1** eine stark („oval“) verzerrte Struktur, wie insbesondere die $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ -Abstände anzeigen. Die Ni-S-Ni -Bindungswinkel können, worauf auch Tab. II hinweist, offenbar innerhalb eines größeren Bereichs schwanken [10]. In bezug auf den zentralen Ni_6 -Ring sind S–Me-Bindungen alternierend axial und radial angeordnet.

2 besitzt eine neuartige Struktur. Zwei N-Methyldithiocarbamato-Nickel-Gruppen sind über zwei auf einer kristallographischen Spiegelebene liegenden $\mu\text{-SMe}$ -Gruppen verbrückt. Nickel ist jeweils verzerrt quadratisch planar koordiniert. Zwei dieser dimeren Einheiten lagern sich über schwache, axiale Ni-S -Wechselwirkungen der Länge 351 bzw. 371 pm zu einem Tetrameren zusammen (s. Abb. 2). Die Ni-S -Abstände sind für die Thiolato- und Dithiolato-Liganden identisch

Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **1**.

	Ni...Ni (pm)	Ni–S (pm)	Ni–S–Ni (°)
Ni ₄ (SC ₆ H ₁₁) ₈ [11]	268,1(3); 268,9(3) (268,5)	220,9(4); 221,7(4) (221,3)	74,5(1)–75(1) (74,7)
Ni ₅ (SEt) ₁₀ [11]	273,1(2)–291,8(2) (281,6)	217,6(3)–221,8(3) (220,0)	76,4(1)–83,7(1) (79,6)
Ni ₆ (SEt) ₁₂ [8]	– (292)	– (220)	– (83)
Ni ₆ (SMe) ₁₂ ^a [9]	277,3(1); 319,5(1)	218,8(2)–224,4(2)	77–78 bzw. 93–94
1	286,3(6)–294,6(6) (291,5)	219,0(9)–220,5(9) (219,6)	80,8(3)–84,6(3) (83,2)

Tab. II. Vergleich der Strukturen von penta- und hexanuclearen Nickelalkylthiolaten (in Klammern: Mittelwerte).

^a 2. Modifikation von **1**.

und liegen im engen Bereich von 218,2(5)–222,2(5) pm. Im Gegensatz zu **1** stehen die Methylgruppen der Brückenliganden auf derselben Seite. Dadurch kommt es zu einer signifikanten Verzerrung der beiden Untereinheiten, gemessen

etwa am Ni...Ni-Abstand, oder den Ni–S–Ni-Winkeln.

Das IR-Spektrum von **1** ist infolge der hohen Symmetrie sehr bandenarm. Die Banden des MeS[–]-Liganden liegen bei 2898 (ν CH₃), 1410 (δ_{as} SCH₃), 1290 (δ_s SCH₃) und 938 (ρ SCH₃) cm^{–1}. **2** enthält diese Banden bei ähnlichen Wellenzahlen. Das Me(H)NCS₂[–]-Ion zeigt folgende charakteristische Banden: 3192 (ν NH), 1548 und 1359 (δ NH + ν CN), sowie 1008 (ν_{as} CS₂) cm^{–1}.

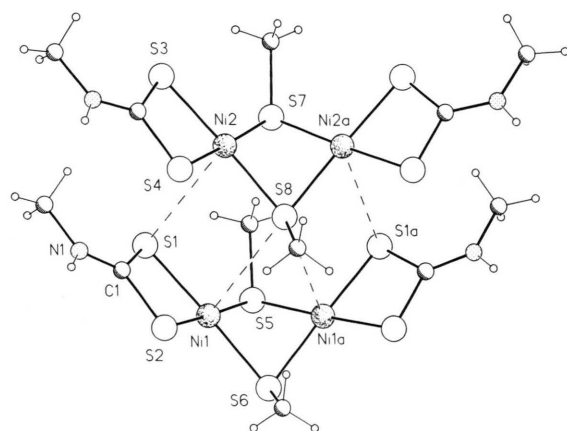


Abb. 2. Struktur von **2**.

Tab. III. Wichtige Bindungsparameter (pm) und Bindungswinkel (Grad) in **2**.

Ni(1)–Ni(1a)	276,1(4)	Ni(2)–Ni(2a)	283,1(4)
Ni(1)–S(1)	220,7(5)	Ni(2)–S(3)	219,8(5)
Ni(1)–S(2)	222,2(5)	Ni(2)–S(4)	220,5(5)
Ni(1)–S(5)	218,2(5)	Ni(2)–S(7)	219,0(5)
Ni(1)–S(6)	220,0(5)	Ni(2)–S(8)	218,2(5)
Ni(1)–S(8)	351,2(6)	Ni(2)–S(1)	370,9(6)
S(1)–Ni(1)–S(2)	79,2(2)	S(3)–Ni(2)–S(4)	78,9(2)
S(5)–Ni(1)–S(6)	80,9(2)	S(7)–Ni(2)–S(8)	80,9(2)
Ni–S–Ni	77,8(2)–80,9(2)		
Ni–S–C	108,7(6)–110,7(6)		

- [1] E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **61**, 115 (1985).
- [2] a) E. Block, M. Gernon, H. Kang, G. O. Okai, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **30**, 1736 (1991);
b) A. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 227;
c) S. Kitagawa, S. Kawata, Y. Nozaka, M. Munakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1399.
- [3] K. Schulbert, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **46b**, 468 (1991).
- [4] K. Schulbert, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1227 (1993).
- [5] K. Schulbert, R. Mattes, unveröffentlichte Ergebnisse; K. Schulbert, Dissertation, Münster (1992).
- [6] Z. Lu, C. White, A. Rheingold, R. Crabtree, *Angew. Chem.* **105**, 121 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 92 (1993).
- [7] a) S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Chem. Lett.* **1991**, 623;

- b) S. Kitagawa, S. Matsuyama, M. Munakata, N. Osawa, H. Masuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1717;
- c) S. Kitagawa, S. Matsuyama, M. Munakata, T. Emori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2869;
- d) S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Inorg. Chem.* **31**, 1724 (1992).
- [8] a) P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5151 (1965);
b) R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 875;
c) H. Barrera, J. C. Bayon, J. Suades, C. Germain, J. P. Declercq, *Polyhedron* **3**, 969 (1984).
- [9] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **8**, 2836 (1989).
- [10] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **103**, 785 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 769 (1991).
- [11] M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1121 (1987).