

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefel-Liganden, CV*

Ni(II)- und Ni(III)-Komplexe mit dem fünfzähligen Thioether-

Thiolat-Amin-Liganden $'N_{Me}S_4'^{2-}$

$('N_{Me}S_4'^{2-} = \text{Dianion von 2,2'-Bis(2-mercaptophenylthio)diethylmethyamin})$

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, CV*

Ni(II) and Ni(III) Complexes with the Pentadentate Thioether-

Thiolate-Amine-Ligand $'N_{Me}S_4'^{2-}$

$('N_{Me}S_4'^{2-} = \text{Dianion of 2,2'-Bis(2-mercaptophenylthio)diethylmethyamine})$

Dieter Sellmann**, Thomas Hofmann, Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Z. Naturforsch. **49b**, 821–826 (1994); eingegangen am 15. Februar 1994

Nickel Complexes, Thioether-Thiolate-Amine-Ligands, X-Ray

Paramagnetic $[Ni('N_{Me}S_4')]_2$ **1** ($'N_{Me}S_4'^{2-} = 2,2'$ -Bis(2-mercaptophenylthio)diethylmethyamine(2-)) was synthesized from $Ni(ac)_2$ and $Na_2-'N_{Me}S_4'$ and characterized by X-ray structure analysis. In solid state, **1** contains two pseudo-octahedral $[Ni('N_{Me}S_4')]$ fragments bridged *via* thiolate donors. In contrast to the parent complex $[Ni('N_{HS_4'})]_2$, the thiolate and thioether donors coordinate *cis* to the Ni center forming meso $[Ni('N_{Me}S_4')]$ fragments of C_s symmetry. **1** readily dissociates in solution to give mononuclear $[Ni('N_{Me}S_4')]$.

Reaction of $[Ni('N_{Me}S_4')]_2$ **1** with PMe_3 yielded $[Ni(PMe_3)('N_{Me}S_4')]$ **2**, oxidation by iodine gave the Ni(III) complex $[Ni(III)('N_{Me}S_4')]$ **3**.

Einleitung

Die aktiven Zentren zahlreicher Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen enthalten Nickel in schwefeldominierten Koordinationssphären [2], die EXAFS-Untersuchungen zufolge neben den Schwefeldonoren auch Stickstoff- und/oder Sauerstoffdonoren enthalten können [3]. Auf der Suche nach Modellkomplexen für diese Enzymzentren untersuchen wir die Komplexchemie des Nickels mit mehrzähligen Thioether-thiolat-amin-Liganden und haben bereits über die Synthese und Struktur von $[Ni('N_{HS_4'})]_2$ berichtet ($'N_{HS_4'}^{2-} = 2,2'$ -Bis(2-mercaptophenylthio)diethylamin(2-)) [4]. Dieser Komplex ist in gängigen Lösungsmitteln nur mäßig löslich und chemisch relativ inert. Im Falle der verwandten $[Fe(L)('N_{HS_4'})]$ -Komplexe hatten wir beobachtet, daß bei Substitution

des H-Atoms am Aminodonor durch Alkylreste $[Fe(L)('N_{RS_4'})]$ -Komplexe resultieren, die unerwartet große strukturelle und reaktive Unterschiede zu den Stammverbindungen aufweisen [5]. Wir haben daher geprüft, ob sich ähnliche Effekte bei den Nickelkomplexen erzielen lassen und dabei das hier beschriebene $[Ni('N_{Me}S_4')]_2$ erhalten.

Experimentelles

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter N_2 in absoluten Lösungsmitteln bei R.T. durchgeführt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Perkin Elmer IR-Spektrophotometer 983 (Lösungsspektren wurden in CaF_2 -Küvetten mit Lösungsmittelkompensation, Feststoffe als KBr-Presslinge vermessen), Shimadzu UV-3101 PC, Varian MAT 212. Magnetische Messungen wurden mit einer Johnson Matthey Suszeptibilitätswaage durchgeführt.

$'N_{Me}S_4' - H_2$ [5], $'S_2' - H_2 = 1,2$ -Benzoldithiol [6] und PMe_3 [7] wurden nach l.c. dargestellt.

Röntgenstrukturanalyse von $[Ni('N_{Me}S_4')]_2 \cdot CD_2Cl_2$

Grüne Prismen von $[Ni('N_{Me}S_4')]_2 \cdot CD_2Cl_2$ bildeten sich beim langsamen Verdunsten einer CD_2Cl_2 -Lösung des Komplexes im NMR-Röhrchen. Ein geeigneter Einkristall wurde in eine

* CIV. Mitteilung; s. Ref. [1].

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$
Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$
M_r [g/mol]	935,6
Kristalldim. [mm ³]	$0,5 \times 0,4 \times 0,2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	1137,6(2)
b [pm]	1088,5(3)
c [pm]	1596,7(3)
β [°]	92,64(2)
V [pm ³]	$1974(1) \cdot 10^6$
Z	2
d_{ber} [g/cm ³]	1,57
μ [cm ⁻¹]	15,4
Meßtemperatur [K]	293
Diffraktometer, MoK α	Siemens P4
Scan Technik	ω -scan
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	54
Scan-Geschw. [°/min]	3–29
Gemessene Reflexe	5553
Unabhängige Reflexe	4332
Beobachtete Reflexe	2331
σ -Kriterium	$F > 4\sigma(F)$
Verfeinerte Parameter	219
R/R_w	0,062/0,062

Glaskapillare eingeschmolzen und vermessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) gelöst. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen, Wasserstoffatome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Struktur enthält fehlgeordnetes CD_2Cl_2 , dessen Besetzungsparameter auf 68% verfeinert und auf 50% festgehalten wurden.

In Tab. I sind ausgewählte kristallographische Daten, in Tab. II Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter aufgeführt [8].

Synthesen

$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (1)

Eine klare, rötliche Lösung von 550 mg (1,36 mmol) $\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4' - \text{H}_2 \cdot \text{HCl}$ in 20 ml MeOH wurde mit 4,1 ml (4,1 mmol) einer 1 M NaMe-Lösung und 340 mg (1,36 mmol) $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach wenigen Minuten begann ein hellgrüner Niederschlag auszufallen, der nach 30 min abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 475 mg (82%).

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})^*$
Ni(1)	3906(1)	107(1)	4224(1)	30(1)
S(1)	4020(2)	– 889(2)	5540(2)	31(1)
S(2)	3253(2)	1884(2)	4988(2)	38(1)
S(3)	3858(2)	1114(3)	2873(2)	40(1)
S(4)	4413(2)	– 1705(2)	3553(2)	35(1)
C(15)	2732(8)	1201(10)	5902(7)	36(3)
C(14)	2002(9)	1890(11)	6408(8)	44(4)
C(13)	1553(10)	1378(13)	7106(9)	53(5)
C(12)	1863(10)	174(13)	7348(8)	52(4)
C(11)	2605(10)	– 492(11)	6859(8)	41(4)
C(10)	3058(8)	0(10)	6146(6)	31(3)
C(25)	4613(9)	12(11)	2269(7)	38(3)
C(24)	4997(11)	380(13)	1499(8)	53(5)
C(23)	5663(12)	– 412(15)	1024(8)	59(5)
C(22)	5942(11)	– 1566(13)	1328(8)	56(5)
C(21)	5544(10)	– 1945(11)	2089(8)	45(4)
C(20)	4868(9)	– 1177(10)	2590(7)	36(3)
N(1)	1956(7)	– 184(9)	3898(6)	40(3)
C(1)	1559(10)	– 1361(11)	4248(9)	51(4)
C(16)	1875(10)	2078(11)	4375(8)	48(4)
C(17)	1243(9)	852(12)	4258(8)	50(4)
C(26)	2321(10)	831(12)	2519(8)	53(4)
C(27)	1817(9)	– 270(13)	2979(8)	49(4)
C(2)	248(33)	692(34)	– 514(23)	93(2)
Cl(1)	204(9)	– 581(9)	946(6)	93(2)
Cl(2)	1745(8)	432(9)	58(6)	93(2)

* Äquivalente isotrope $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (848,6)

Ber. C 48,12 H 4,51 N 3,30%,
Gef. C 47,98 H 4,52 N 2,93%.

MS (FD, THF): $m/z = 424$ $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]^+$, 848 $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2^+$.

UV-VIS (λ [nm], ϵ [l mol⁻¹ cm⁻¹]):
 $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$: 502, 3700 (in CH_2Cl_2), 502, 4840 (in DMF); $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4')]_2$: 474, 2120 (in CH_2Cl_2), 483, 3550 (in DMF).

$[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (2)

Eine rötliche Suspension von 850 mg (1,0 mmol) $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (1) in 30 ml ml THF wurde mit 1,0 ml (9,6 mmol) PMe_3 versetzt. Es bildete sich augenblicklich eine klare grüne Lösung, die auf die Hälfte eingengt, mit dem doppelten Volumen Et_2O überschichtet und auf -20°C gekühlt wurde. Die ausgefallenen, feinen grünen Nadelchen wurden nach 12 h abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 610 mg (61%).

Elementaranalyse für $C_{20}H_{28}NNiPS_4$ (500,4)

Ber. C 48,01 H 5,64 N 2,80%,

Gef. C 48,07 H 5,80 N 2,46%.

IR (KBr, cm^{-1}): 955 s (δ_{PCH}). MS (EI): $m/z = 424$ $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')^+]$. **$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (3)**

595 mg (0,7 mmol) $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**1**) in 50 ml CH_2Cl_2 wurden mit 180 mg (1,4 mmol) I_2 versetzt. Die tiefrote Reaktionslösung änderte dabei im Verlauf von 15 min ihre Farbe nach rotbraun. Nach Einengen auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens wurde die Reaktionslösung mit 50 ml MeOH überschichtet, das ausgefallene braune Produkt abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 300 mg (77%).

Elementaranalyse für $C_{17}H_{19}NNiS_4$ (551,2)

Ber. C 37,04 H 3,48 N 2,54%,

Gef. C 36,96 H 3,44 N 2,20%.

MS (FD, CH_2Cl_2): $m/z = 424$ $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')^+]$.**Ergebnisse und Diskussion**

$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**1**) bildete sich aus $\text{Ni}(\text{ac})_2$ und $\text{Na}_2\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4'$ in MeOH gemäß Gl. (1).

1 fiel dabei als grünes Pulver aus der Reaktionslösung aus. Sein KBr-IR-Spektrum zeigt die typischen Banden des $\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4'^{2-}$ -Liganden. **1** löst sich gut in Aceton, THF, CH_2Cl_2 , DMF sowie DMSO und kristallisierte aus CD_2Cl_2 als $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ · CD_2Cl_2 , das röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (1**)**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ · CD_2Cl_2 , Tab. III enthält ausgewählte Abstände und Winkel.

Die Ni-Atome sind pseudo-oktaedrisch von den fünf Donoratomen des $\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4'$ -Liganden und einem überbrückenden Thiolatatom des zweiten

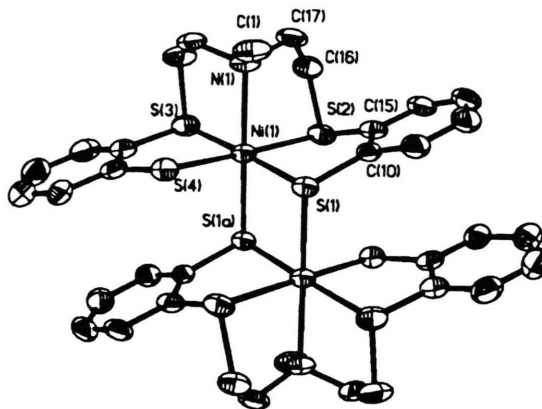
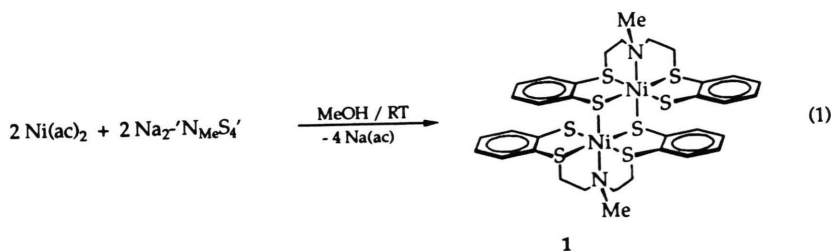


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ · CD_2Cl_2 (ohne H-Atome und CD_2Cl_2).

Tab. III. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ · CD_2Cl_2 .

Ni(1)–S(1)	236,2(3)	S(1)–Ni(1)–S(2)	85,7(1)
Ni(1)–S(2)	242,2(3)	S(1)–Ni(1)–S(3)	178,1(1)
Ni(1)–S(3)	241,9(3)	S(1)–Ni(1)–S(4)	90,9(1)
Ni(1)–S(4)	233,0(3)	S(1)–Ni(1)–N(1)	98,8(2)
Ni(1)–N(1)	227,7(8)	S(2)–Ni(1)–N(1)	84,7(2)
Ni(1)–S(1A)	252,1(3)	S(1)–Ni(1)–S(1A)	90,5(1)
S(1)–C(10)	177,9(10)	S(2)–Ni(1)–S(1A)	87,8(1)
S(2)–C(15)	176,5(12)	N(1)–Ni(1)–S(1A)	167,5(2)
S(2)–C(16)	182,0(12)	Ni(1)–S(1)–Ni(1A)	89,5(1)
N(1)–C(1)	147,7(16)	Ni(1)–S(2)–C(15)	101,7(4)
N(1)–C(17)	151,7(15)	Ni(1)–N(1)–C(1)	110,2(6)

$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ -Fragments koordiniert. Die Thioether- und Thiolatdonoren innerhalb eines $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ -Fragments sind *cis*-ständig an das Ni-Zentrum gebunden, die Aminendonoren befinden sich jeweils in *trans*-Stellung zu den überbrückenden Thiolatatomen. Das zweikernige **1** besitzt C_i -Symmetrie, die beiden $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ -Fragmente sind jedoch näherungsweise C_s -symmetrisch und *meso*-konfiguriert. Damit unterscheidet sich $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**1**) überraschenderweise von der



Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$. In $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ sind die Thiolat- und Thioetherdonoren jeweils *trans*-ständig an die Ni-Atome koordiniert, so daß für die einzelnen $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]$ -Fragmente C_1 -Symmetrie gemäß Abb. 2 resultiert [4].

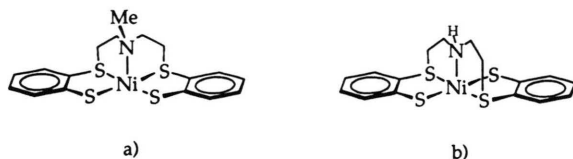


Abb. 2. Schematische Darstellung der $[\text{Ni}(\text{'NS}_4')]$ -Fragmente in a) $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ **1** und b) $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$.

Die Ni–S- und Ni–N-Abstände (Tab. III) von **1** liegen im typischen Bereich von paramagnetischen, oktaedrischen Ni(II)-Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{9-Krone-S3})_2](\text{BF}_4)_2$ (Ni–S: 237,7–240,0 pm) [9] oder $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ (Ni–N: 212 pm) [10]. Eine Ni–Ni-Bindung kann aufgrund des großen Abstandes von 344 pm zwischen den beiden Metallzentren ausgeschlossen werden (Oktaeder-radius von Ni(II): 139 pm [11a]). Die Ni–S-Abstände zu den Brücken-Thiolatatomen (252,1 pm) sind 18 pm größer als die Ni–S(Thiolat)-Abstände innerhalb der Fragmente.

Ein Vergleich von $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) mit der Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ zeigt zusätzlich zu den verschiedenen Konfigurationen weitere signifikante Unterschiede der $[\text{Ni}(\text{'NS}_4')]$ -Gerüste. Der Ni–N-Abstand in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) (227,7(8) pm) ist um 13 pm größer als in der Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ (214,4(7) pm). $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ und $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ weisen somit ähnliche strukturelle Unterschiede auf wie die $[\text{Fe}(\text{'NS}_4')]$ -Gerüste in $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'N}_\text{MeS}_4')]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{'N}_\text{HS}_4')]$. Sie lassen sich auf den unterschiedlichen Substitutionsgrad der Amidonoren und den sterischen Anspruch der drei N-Alkylsubstituenten zurückführen. Dieser sterische Anspruch verhindert die optimale Annäherung des Amidonors an das Metallzentrum und begünstigt die *meso*-Konfiguration des $\text{'N}_\text{MeS}_4'$ -Liganden [5]. Daher weist auch das $[\text{Ni}(\text{'NS}_4')]$ -Gerüst in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) deutlich größere Ni–N-Abstände als in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ sowie die *meso*-Konfiguration mit *cis*-ständigen Thioether- und Thiolatdonoren auf.

Weiterhin sind in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) die zur Ni–N-Bindung *trans*-ständigen Ni–S(Thiolat)-Abstände um etwa 18 pm größer als die termina-

len Ni–S(Thiolat)-Abstände. Im Vergleich dazu beträgt diese Differenz in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ nur *ca.* 12 pm [4]. Die pseudo-oktaedrischen Koordinationspolyeder der Ni-Zentren in $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) sind somit im Vergleich zur Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ entlang der N–Ni–S(Thiolatbrücke)-Achse deutlich elongiert.

Eigenschaften und Reaktionen von $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**)

Wie für Ni(II)-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Zentralatom erwartet, ist **1** paramagnetisch und weist zwei ungepaarte Elektronen pro Ni-Zentrum auf ($\mu_\text{eff} = 3,12$ B.M., 293 K), die bezüglich der Metall-Ligand-Bindungen antibindende Molekülorbitale besetzen [11b]. Im Massenspektrum von **1** ist im Einklang mit der Festkörperstruktur bei $m/z = 848$ das zweikernige $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2^+$ -Ion zu beobachten. Zusätzlich tritt jedoch stets bei $m/z = 424$ ein Signal für das einkernige $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]^+$ -Ion auf. Dies deutete bereits darauf hin, daß **1** leicht in einkernige Einheiten dissoziiert.

Auf eine solche Dissoziation weisen auch die unterschiedlichen Farben von festem und gelöstem **1** hin. Festes **1** ist grün, ergibt aber mit CH_2Cl_2 , THF, Aceton, DMF und DMSO tiefrote Lösungen. Die unterschiedlichen Farben im festen und gelösten Zustand legen dabei zusätzlich nahe, daß Lösungsmittelmoleküle an die einkernigen $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]$ -Einheiten nicht oder höchstens nur sehr locker koordiniert werden, d. h. die Ni(II)-Zentren weisen in Lösung nur noch Fünffachkoordination auf.

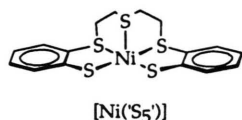
In dieser Hinsicht besitzt **1** somit ähnliche Eigenschaften wie die Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$. Das braune $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ löst sich ebenfalls mit rötlicher Farbe in CH_2Cl_2 und DMF und liegt in DMF-Lösung einer kryoskopischen Molmassenbestimmung zufolge monomer vor [4].

$[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]\text{}_2$ (**1**) ist jedoch wesentlich besser löslich als $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$. Dies läßt sich auf die im Vergleich zu $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{HS}_4')]\text{}_2$ wesentlich längeren Nickel-Thiolat-Brücken zurückführen, die eine Spaltung von **1** in einkernige $[\text{Ni}(\text{'N}_\text{MeS}_4')]$ -Einheiten erleichtern.

Der identische Satz von Donoratomen in beiden Komplexen in Lösung zeigt sich auch in deren UV/VIS-Spektren. Sie weisen im Bereich von

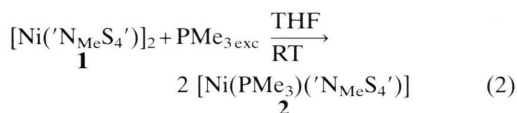
470–510 nm jeweils nur eine Absorption auf, die für $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]_2$ (**1**) unabhängig vom Lösungsmittel sowohl in CH_2Cl_2 wie in DMF bei 502 nm liegt. Für $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{HS}_4'})]_2$ tritt sie in CH_2Cl_2 bei 474 nm auf und wird in DMF geringfügig bathochrom nach 483 nm verschoben. Dies dürfte auf $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen den Komplexfragmenten und dem Solvens zurückzuführen sein.

Das einkernige $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ ist strukturell eng mit $[\text{Ni}(\text{'S}_5')]$ verwandt ($\text{'S}_5'^{2-} = 2,2'$ -Bis(2-mercaptophenylthio)diethylsulfid(2-)).



$[\text{Ni}(\text{'S}_5')]$ weist wie die $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ -Einheiten in **1** quadratisch pyramidal koordinierte Ni-Zentren sowie die *meso*-Konfiguration auf und ist auch im Festzustand einkernig [12].

Die große Tendenz von **1** zur Dissoziation in einkernige Einheiten mit vermutlich fünffach-koordinierten Ni-Zentren in Lösung sowie die deutliche Elongation des Koordinationspolyeders in Richtung einer planar-quadratischen Koordination in festem **1** zeigen die Fähigkeit des $\text{'N}_{\text{MeS}_4'}$ -Liganden zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Ni(II)-Zentren. Dies deutet darauf hin, daß die Anlagerung eines sechsten Donors an das $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ -Fragment erschwert ist und erklärt somit die beobachtete Reaktionsträgheit von **1**, das sich selbst gegenüber starken Liganden wie CO, CN^- oder BuNC als inert erwies. Lediglich mit einem Überschuß von PMe_3 ließ sich eine Reaktion gemäß Gl. (2) beobachten.



Das dabei gebildete $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ (**2**) wurde als hellgrünes Pulver isoliert, weist in seinem KBr-IR-Spektrum bei 955 cm^{-1} eine intensive $\delta(\text{PCH})$ -Absorption des PMe_3 -Liganden auf und ist in CH_2Cl_2 , THF, DMF sowie DMSO gut löslich. Beim Auflösen tritt jedoch ein Farbumschlag von grün nach rot ein, der erst durch Zugabe eines Überschusses von PMe_3 reversibel wird. Dies weist darauf hin, daß **2** in Lösung in

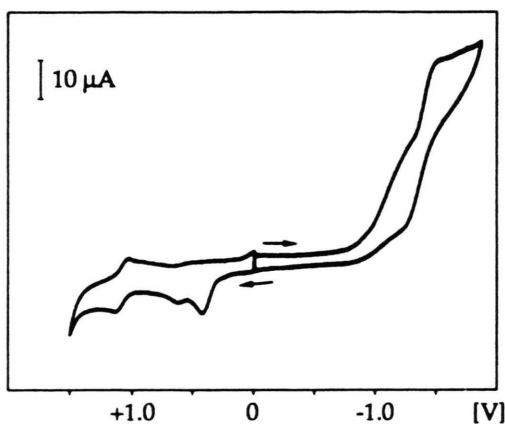


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]_2$ (**1**) in CH_2Cl_2 bei RT (100 mV/s, Potentiale gegen NHE).

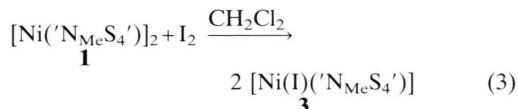
$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ -Fragmente und freies PMe_3 dissoziiert, und stützt die Annahme, daß das Ni-Zentrum die Fünffachkoordination bevorzugt.

Da die Ni-Zentren in Fe/Ni-Hydrogenasen im Verlauf der Enzymreaktionen ihre Oxidationsstufe ändern [13], waren auch die Redox Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]_2$ (**1**) im Hinblick auf seinen Modellcharakter für die aktiven Zentren in Hydrogenasen von Interesse.

Cyclovoltammetrisch waren für $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]_2$ (**1**) in CH_2Cl_2 eine irreversible kathodische und drei anodische Redoxwellen zu beobachten (Abb. 3).

Sie ließen sich bisher keinen definierten Redoxreaktionen zuordnen. Bemerkenswert ist jedoch die Reversibilität der anodischen Welle bei +1,10 V.

Ein zweifelsfrei charakterisierbares Oxidationsprodukt war bei der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]_2$ (**1**) mit I_2 zu erhalten. Dabei bildete sich gemäß Gl. (3) $[\text{Ni}(\text{I})(\text{'N}_{\text{MeS}_4'})]$ **3**.



3 ist ein dunkelbraunes Pulver, das in CH_2Cl_2 , THF sowie Aceton gut löslich, in MeOH jedoch unlöslich ist. Diese Löslichkeitseigenschaften weisen darauf hin, daß in **3** das Iodid-Ion als Ligand fungiert und an das Ni-Zentrum koordiniert ist. Das KBr-IR-Spektrum von **3** zeigt das charakte-

ristische Bandenmuster des $\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4'^{2-}$ -Liganden, das magnetische Moment von **3** ($\mu_{\text{eff}} = 2,0$ B.M., 293 K) entspricht einem Ni(III)-Zentrum mit einem ungepaarten Elektron.

Zusammenfassende Diskussion

$[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**2**) und $[\text{Ni}(\text{I})(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**3**) wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert. Der Vergleich der Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (**1**) und der Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4')]_2$ ergab, daß die Substitution des H-Atoms im $\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4'^{2-}$ -Liganden durch eine Methylgruppe, d. h. die Umwandlung eines sekundären in einen tertiären Amindonor, zu verschiedenen Strukturen des $[\text{Ni}(\text{'NS}_4')]$ -Gerüsts führt. In $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (**1**) sind die Thioether- und Thiolatdonoren *cis*-ständig, in $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4')]_2$ hingegen *trans*-ständig an die Ni-Zentren koordiniert. Dies läßt sich wie in den $[\text{Fe}(\text{L})(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ - und $[\text{Fe}(\text{L})(\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4')]$ -Komplexen auf den sterischen Druck der CH_3 -Gruppe zu-

rückführen. Fernerhin sind in $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2$ (**1**) die Ni–N- und die verbrückenden Ni–S-Bindungen deutlich länger als in $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{H}}\text{S}_4')]_2$. Die resultierende Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders in **1** in Richtung einer planar-quadratischen Koordination des Ni-Zentrums dürfte in Lösung zwar die Dissoziation von **1** in einkernige Fragmente begünstigen, aber auch die Anlagerung eines sechsten Donors an das Ni-Zentrum erschweren. Entsprechend ließ sich nur mit einem Überschuß des starken Phosphin-Liganden PMe_3 die reversible Bildung von Anlagerungsverbindungen wie $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**2**) beobachten. **1** ist redoxaktiv und ließ sich mit elementarem Iod in glatter Reaktion zu dem Ni(III)-Komplex $[\text{Ni}(\text{I})(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ (**3**) oxidieren.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fond der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

-
- [1] Dieter Sellmann, Günther Mahr, Falk Knoch, Matthias Moll, *Inorg. Chim. Acta*, eingereicht.
 - [2] J. R. Lancaster (Jr.) (Hrsg.): *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1982).
 - [3] a) M. J. Maroney, G. J. Colpas, C. Bagyinka, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7067 (1990);
b) M. Teixeira, I. Moura, A. V. Xavier, J. J. G. Moura, J. LeGall, D. V. DerVertanian, H. D. Peck, B.-H. Huynh, *J. Biol. Chem.* **264**, 16435 (1989).
 - [4] D. Sellmann, S. Fünfgelder, F. Knoch, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1593 (1991).
 - [5] D. Sellmann, Th. Becker, Th. Hofmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta* **219**, 75 (1994).
 - [6] J. Degani, R. Fochi, *Synthesis* **7**, 471 (1976).
 - [7] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **4**, 149 (1975).
 - [8] Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{'N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]_2 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400621 angefordert werden.
 - [9] W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, K. S. Glass, *Inorg. Chem.* **22**, 266 (1983).
 - [10] L. N. Swink, M. Atoji, *Acta Crystallogr.* **13**, 639 (1960).
 - [11] a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968);
b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York (1985).
 - [12] D. Sellmann, S. Fünfgelder, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **29**, 4772 (1990).
 - [13] a) A. V. Xavier (Hrsg.), *Frontiers in Bioinorganic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1986);
b) J. W. VanderZwaan, S. P. J. Albracht, R. D. Fontijn, Y. B. M. Roelofs, *Biochem. Biophys. Acta* **872**, 208 (1986).