

## Kurzmittteilung / Short Communication

Einkernige Nickel-Thiolato-Komplexe mit Nickel-Zentren in unterschiedlichen Oxidationszuständen: Molekularer Aufbau von  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$  und  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{-}$  <sup>☆</sup>

Martin Köckerling und Gerald Henkel\*

Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität Duisburg,  
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 1. Dezember 1992

Key Words: Thiolato ligands / Nickel complexes / Hydrogenase models / Bioinorganic chemistry

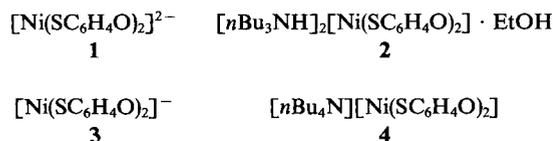
Mononuclear Nickel Thiolate Complexes Containing Nickel Sites in Different Oxidation States: Molecular Definition of  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$  and  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{-}$  <sup>\*</sup>

A solution of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  reacts with  $n\text{Bu}_3\text{N}$  and *o*-mercaptophenol to form  $[n\text{Bu}_3\text{NH}]_2[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2] \cdot \text{EtOH}$  (**2**) containing the nickel(II) complex  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$  (**1**). The molecular structures of **1** and its oxidation product,  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{-}$  (**3**), have been determined by X-ray diffrac-

tion. With respect to the chemical as well as electrochemical properties of the nickel sites of various hydrogenases, **3** is the first relevant model complex of coordination number four whose structural properties have been determined in different oxidation states.

Die Nickel-Zentren verschiedener Hydrogenasen sind bisher noch nicht eindeutig charakterisiert worden<sup>[1–3]</sup>. Bemerkenswert ist, daß diese Enzyme das Nickel-Ion mit Hilfe von Schwefel-Liganden in der Oxidationsstufe III stabilisieren können. An der Bindung des Nickel-Ions sind vermutlich auch Sauerstoff- und/oder Stickstoff-Atome beteiligt<sup>[4]</sup>. Die Potentiale für die NiIII/NiII-Redox-Systeme liegen dabei zwischen –390 und –600 mV (gegen SCE)<sup>[1]</sup>.

Im Zuge unserer Arbeiten zur Modellierung biologisch wichtiger Metall–Schwefel-Zentren<sup>[5]</sup> haben wir bereits über gemischtvalente mehrkernige Verbindungen berichtet<sup>[6,7]</sup>. Während sich das neuartige Cluster-Anion  $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^{-}$  dabei durch die niedrige mittlere Oxidationsstufe von +1.25 und durch eine ungewöhnliche trigonal-planare Metall-Koordination auszeichnet<sup>[6]</sup>, handelt es sich bei  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_8\text{I}]$  und  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_8\text{Br}]$  dagegen um Oxidationsprodukte konventioneller vierkerniger Nickel(II)-Komplexe<sup>[7]</sup>. Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit Alkanthiolato-Liganden können ebenfalls oxidiert werden, jedoch sind die Strukturen der oxidierten Spezies noch unbekannt<sup>[8]</sup>. In dieser Arbeit berichten wir nun über den molekularen Aufbau der einkernigen 2-Mercaptophenolato-Komplex-Ionen **1** und **3**, die sich in den Oxidationszuständen von Nickel (II bzw. III) unterscheiden und die in Form der Komplex-Salze **2** und **4** isoliert werden konnten.



Die Komplex-Anionen **1** und **3** wurden bereits von Balch spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert<sup>[9]</sup>.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in Kristallen von **2** einkernige verzerrt quadratisch-planare Komplex-Anionen **1** vor (Abb. 1). Sie sind über O–H···O- bzw. N–H···O-

Wasserstoff-Brücken mit je einem Ethanol-Molekül und einem der beiden  $[n\text{Bu}_3\text{NH}]^+$ -Ionen verknüpft. Eine weitere N–H···O-Wasserstoff-Brücke wird zwischen dem zweiten Kation und dem Ethanol-Molekül beobachtet. Die beiden *o*-Mercaptophenolato-Liganden ordnen sich so um das Nickel-Atom, daß einem Schwefel-Atom immer ein Sauerstoff-Atom des anderen Liganden gegenübersteht. Durch die unterschiedlich langen Ni–S- (Mittelwert 2.153 Å) und Ni–O-Bindungen (Mittelwert 1.875 Å) liegt eine trapezartige Anordnung der Ligand-Atome mit einer kurzen  $[\text{O}(1)\cdots\text{O}(2)]$  2.555 Å und einer langen Kante  $[\text{S}(1)\cdots\text{S}(2)]$  3.136 Å vor.

**1** läßt sich elektrochemisch zum Mono-Anion oxidieren. Nach polarographischen Messungen liegen die entsprechenden Redox-

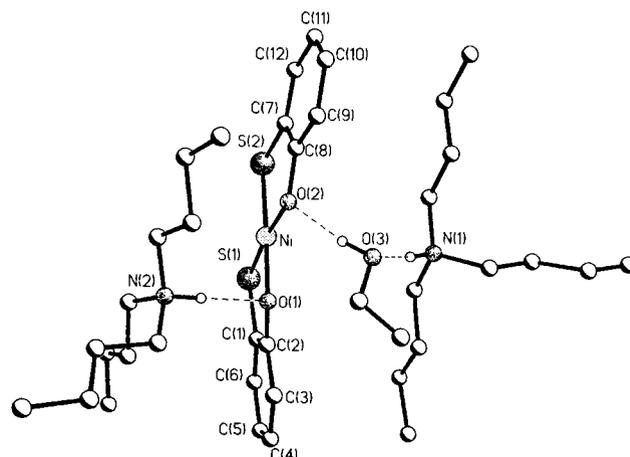


Abb. 1. Struktur der Komponenten von **2** im Kristall mit Wasserstoff-Brücken (gestrichelt); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–S(1) 2.153(2), Ni–S(2) 2.153(2), Ni–O(1) 1.885(4), Ni–O(2) 1.865(3), S(1)–C(1) 1.743(6), S(2)–C(7) 1.723(7), O(1)–C(2) 1.323(9), O(2)–C(8) 1.344(8); S(1)–Ni–S(2) 93.5(1), S(1)–Ni–O(1) 90.4(1), S(2)–Ni–O(2) 90.4(1), O(1)–Ni–O(2) 85.9(2)

wellen bei  $E_{1/2} = -430$  mV (DMSO vs. SCE) bzw.  $E_{1/2} = -320$  mV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs. SCE)<sup>[9]</sup>. Im Cyclovoltammogramm einer Lösung von **2** in Acetonitril findet man ein Halbwellenpotential bei  $E_{1/2} = -370$  mV (vs. SCE; Leitsalz: 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ ). Durch Oxidation einer Lösung von **2** mit Luftsauerstoff entsteht das Komplex-Anion **3**, das als Tetra-*n*-butylammonium-Salz **4** in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden kann<sup>[9]</sup>. **4** bleibt auch in Lösung bei weiterem Luftzutritt unverändert stabil.

Kristalle von **4** enthalten neben verzerrt quadratisch-planaren Komplex-Anionen von „dreiwertigem“ Nickel isolierte Tetra-*n*-butylammonium-Ionen. Die beiden *o*-Mercaptophenolato-Liganden sind wie in **1** in *cis*-Anordnung an das Nickel-Atom gebunden (Abb. 2). Eine *trans*-Anordnung gemischter bifunktioneller Chelatliganden liegt in den Verbindungen  $[\text{Pt}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{[10]}$ ,  $[\text{Ni}\{\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}\}_2]^{2- [11]}$  und  $[\text{Ni}\{\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]^{[12]}$  vor, während *cis*-koordinierte Liganden in  $[\text{Ni}\{\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}\}_2]^{2- [13]}$  und  $[\text{Ni}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{[14]}$  gefunden werden. Die hier beobachtete *cis*-Konformation besitzt im Vergleich zur Anordnung mit *trans*-ständigen Liganden einen zusätzlichen strukturellen Freiheitsgrad. So ist der Winkel  $\text{S}(1) - \text{Ni} - \text{S}(2)$  in **1** mit  $93.5^\circ$  signifikant gegenüber dem Winkel  $\text{O}(1) - \text{Ni} - \text{O}(2)$  ( $85.9^\circ$ ) aufgeweitet. Bei der Oxidation gleichen sich diese Winkel einander an und erreichen Werte von  $90.6^\circ$  ( $\text{S} - \text{Ni} - \text{S}$ ) bzw.  $89.1^\circ$  ( $\text{O} - \text{Ni} - \text{O}$ ).

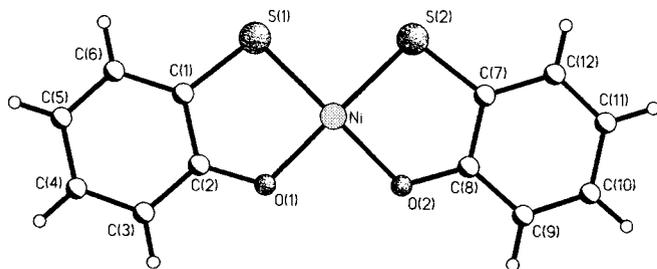


Abb. 2. Das Komplexanion **3** im Kristall von **4**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel  $[\circ]$ :  $\text{Ni} - \text{S}(1)$  2.117(2),  $\text{Ni} - \text{S}(2)$  2.119(2),  $\text{Ni} - \text{O}(1)$  1.849(4),  $\text{Ni} - \text{O}(2)$  1.851(4),  $\text{S}(1) - \text{C}(1)$  1.735(7),  $\text{S}(2) - \text{C}(7)$  1.742(7),  $\text{O}(1) - \text{C}(2)$  1.324(9),  $\text{O}(2) - \text{C}(8)$  1.327(8);  $\text{S}(1) - \text{Ni} - \text{S}(2)$   $90.6(1)$ ,  $\text{S}(1) - \text{Ni} - \text{O}(1)$   $90.2(1)$ ,  $\text{S}(2) - \text{Ni} - \text{O}(2)$   $90.1(2)$ ,  $\text{O}(1) - \text{Ni} - \text{O}(2)$   $89.1(2)$

Aus den Strukturen von **1** und **3** geht der Einfluß der Oxidationsstufe auf die Abstände und Winkel der  $\text{NiS}_2\text{O}_2$ -Einheit klar hervor. Bei der Oxidation von **1** verkürzen sich die  $\text{Ni} - \text{S}$ -Abstände im Mittel um  $0.035$  Å und die  $\text{Ni} - \text{O}$ -Abstände im Mittel um  $0.025$  Å, während die  $\text{S} - \text{C}$ -,  $\text{O} - \text{C}$ - und  $\text{C} - \text{C}$ -Abstände der Komplex-Anionen nur geringfügige Änderungen erfahren. Dieses Verhalten zeigt, daß die Oxidation im Gegensatz zu früheren Annahmen<sup>[9,15]</sup> nicht unter Bildung von Radikal-Anionen verläuft, wie es bei Dithiolen-Verbindungen des Typs  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{n-}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{CN}$ )<sup>[15]</sup> häufig der Fall ist, sondern am Nickelion ansetzt. Ganz ähnlich verhält sich der vergleichbare Benzol-1,2-dithiolato-Komplex, bei dem die mittlere Verkürzung des  $\text{Ni} - \text{S}$ -Abstandes mit  $0.015$  Å bei der Oxidation jedoch deutlich geringer ausfällt<sup>[16]</sup>.

Mit dieser Untersuchung ist es erstmals gelungen, ein chemisch (O/S-Donorsatz) und elektrochemisch (Redoxpotential) gleichermaßen relevantes Modellsystem für die aktiven Zentren der  $[\text{FeNiS}]$ -Hydrogenasen in zwei Oxidationszuständen strukturell zu charakterisieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

1)  $[\text{nBu}_3\text{NH}]_2[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2] \cdot \text{EtOH}$  (**2**): Zu einer Lösung von 7.60 ml (32.0 mmol) Tri-*n*-butylamin und 1.64 ml (16.0 mmol) *o*-Mercaptophenol in 40 ml  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (7:3) wird unter reinem  $\text{N}_2$  langsam eine Lösung von 1.88 g (8.00 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  getropft. Es bildet sich binnen kurzem eine rote Lösung, aus der innerhalb von 48 h im Kühlschrank ( $4^\circ\text{C}$ ) 3.11 g (54%) dunkelrote Kristalle ausfallen. – UV (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 285 nm (12960), 326 (8350), 431 (1410), 630 (1775), 780 (1500).

$\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{NiO}_3\text{S}_2$  (725.8) Ber. C 62.9 H 9.7 N 3.9  
Gef. C 62.6 H 9.1 N 3.8

2)  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$  (**4**): **4** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[9]</sup> hergestellt. – UV (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 390 nm (2560), 500 (1660), 731 (250).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{NNiO}_2\text{S}_2$  (549.5) Ber. C 61.2 H 8.1 N 2.5  
Gef. C 61.3 H 8.1 N 2.5

2) Röntgenstrukturanalysen<sup>[17]</sup>: Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphit-Monochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen, Wasserstoff-Atome auf

Tab. 1. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome) von **1**<sup>[a]</sup>

Atom	x	y	z	U
Ni	0.06131(4)	0.51825(3)	0.76579(3)	0.0599(2)
S(1)	0.15308(11)	0.43900(6)	0.74156(8)	0.0764(6)
S(2)	-0.07350(10)	0.46424(6)	0.73410(8)	0.0777(6)
O(1)	0.1744(3)	0.5691(1)	0.8005(2)	0.062(2)
O(2)	-0.0110(3)	0.5915(1)	0.7809(2)	0.074(2)
C(1)	0.2639(4)	0.4813(3)	0.7556(3)	0.063(3)
C(2)	0.2594(6)	0.5459(3)	0.7841(3)	0.062(3)
C(3)	0.3461(7)	0.5808(3)	0.7968(3)	0.074(3)
C(4)	0.4352(6)	0.5550(4)	0.7831(3)	0.089(4)
C(5)	0.4391(6)	0.4923(5)	0.7563(4)	0.095(4)
C(6)	0.3536(7)	0.4566(3)	0.7417(3)	0.079(3)
C(7)	-0.1534(6)	0.5271(3)	0.7384(3)	0.070(3)
C(8)	-0.1100(5)	0.5861(3)	0.7632(3)	0.070(3)
C(9)	-0.1695(7)	0.6393(3)	0.7673(3)	0.094(4)
C(10)	-0.2719(8)	0.6332(5)	0.7477(4)	0.115(5)
C(11)	-0.3138(6)	0.5759(6)	0.7225(4)	0.120(5)
C(12)	-0.2560(7)	0.5239(4)	0.7181(3)	0.095(4)

<sup>[a]</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome) von **3**<sup>[a]</sup>

Atom	x	y	z	U
Ni	0.16499(9)	0.22897(4)	0.34942(5)	0.0413(3)
S(1)	0.1700(2)	0.3113(1)	0.2810(1)	0.0580(7)
S(2)	0.0780(2)	0.1792(1)	0.2413(1)	0.0589(7)
O(1)	0.2322(4)	0.2721(2)	0.4450(2)	0.043(2)
O(2)	0.1628(5)	0.1574(2)	0.4103(2)	0.044(2)
C(1)	0.2290(7)	0.3605(3)	0.3628(4)	0.046(2)
C(2)	0.2538(7)	0.3323(3)	0.4397(4)	0.044(2)
C(3)	0.3019(8)	0.3686(3)	0.5089(4)	0.055(2)
C(4)	0.3198(9)	0.4315(3)	0.4994(5)	0.067(3)
C(5)	0.2949(9)	0.4591(4)	0.4224(5)	0.072(3)
C(6)	0.2504(8)	0.4236(4)	0.3549(5)	0.066(3)
C(7)	0.0683(7)	0.1071(3)	0.2868(4)	0.049(2)
C(8)	0.1136(7)	0.1056(3)	0.3716(4)	0.045(2)
C(9)	0.0985(7)	0.0501(4)	0.4136(4)	0.054(2)
C(10)	0.0444(8)	-0.0016(4)	0.3709(5)	0.069(3)
C(11)	0.0061(9)	-0.0001(4)	0.2864(6)	0.074(3)
C(12)	0.0157(8)	0.0531(4)	0.2444(5)	0.064(3)

<sup>[a]</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

idealisierten Positionen berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, jeweils ein Skalierungsfaktor. Atomparameter sind Tab. 1 und 2 zu entnehmen.

2:  $C_{38}H_{70}N_2NiO_3S_2$  (725.8); 293 K; monoklin;  $P2_1/n$ ;  $a = 13.713(6)$ ,  $b = 21.000(10)$ ,  $c = 14.906(8)$  Å;  $\beta = 99.53(4)^\circ$ ;  $V = 4233$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $D_x = 1.139$  gcm<sup>-3</sup>;  $\mu(Mo-K\alpha) = 0.59$  mm<sup>-1</sup>; Transmissionsbereich 0.868–0.808; Kristalldimensionen ca.  $0.10 \cdot 0.20 \cdot 0.08$  mm;  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan;  $2\Theta_{max} = 45^\circ$ ; 4523 unabhängige Reflexe;  $R(R_w) = 0.0418$  (0.0354) für 2937 beobachtete Reflexe [ $I > 2 \cdot \sigma(I)$ ]; 446 Variable (2 Blöcke); alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop.

4:  $C_{28}H_{44}NNiO_2S_2$  (549.5); 150 K; monoklin;  $P2_1/n$ ;  $a = 8.107(3)$ ,  $b = 21.699(8)$ ,  $c = 16.515(5)$  Å;  $\beta = 98.20(3)^\circ$ ;  $V = 2875$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.269$  gcm<sup>-3</sup>;  $\mu(Mo-K\alpha) = 0.84$  mm<sup>-1</sup>; Transmissionsbereich 0.989–0.923; Kristalldimensionen ca.  $0.10 \cdot 0.15 \cdot 0.35$  mm;  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan,  $2\Theta_{max} = 54^\circ$ ; 6283 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0626$  (0.0509) für 2751 beobachtete Reflexe [ $I > 2 \cdot \sigma(I)$ ]; 324 Variable; alle Nichtwasserstoff-Atome außer C(19a), C(19c), C(20a), C(20c) (Fehlordnung) anisotrop.

\* Herrn Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> J. R. Lancaster, Jr. (Hrsg.), *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim, 1988, und dort zitierte Literatur.

<sup>[2]</sup> C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry* 1987, 26, 4901, und dort zitierte Literatur.

<sup>[3]</sup> R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.* 1988, 32, 297.

<sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> M. J. Maroney, G. J. Colpas, C. Bagyinka, N. Baidya, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3962. — <sup>[4b]</sup> M. J.

Maroney, G. J. Colpas, C. Bagyinka, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7067.

<sup>[5]</sup> B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1991, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 769.

<sup>[6]</sup> T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1989, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 61.

<sup>[7]</sup> T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1992, 104, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 54.

<sup>[8]</sup> <sup>[8a]</sup> N. Baidya, P. K. Mascharak, D. W. Stephan, C. F. Campagna, *Inorg. Chim. Acta* 1990, 177, 233. — <sup>[8b]</sup> T. Yamamura, H. Arai, H. Kurihara, R. Kuroda, *Chem. Lett.* 1990, 1975. — <sup>[8c]</sup> S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3218.

<sup>[9]</sup> A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1948.

<sup>[10]</sup> K. Matsumoto, I. Fukutomi, I. Kinoshita, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta* 1989, 158, 201.

<sup>[11]</sup> N. Baidya, D. Ndreu, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2448.

<sup>[12]</sup> R. L. Girling, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 2009.

<sup>[13]</sup> N. Baidya, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3967.

<sup>[14]</sup> X. Chen, Y. Hu, D. Wu, L. Weng, B. Kang, *Polyhedron* 1991, 10, 2651.

<sup>[15]</sup> R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979, 22, 303.

<sup>[16]</sup> <sup>[16a]</sup> C. Mahadevan, M. Seshasayee, P. Kuppasamy, P. T. Manoharan, *J. Cryst. Spectr. Res.* 1985, 15, 305. — <sup>[16b]</sup> D. Sellmann, S. Fünfgelder, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* 1991, 46, 1601.

<sup>[17]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57110, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[433/92]