

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 $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{-}$ ☆

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

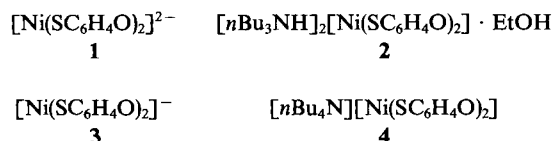
Mononuclear Nickel Thiolate Complexes Containing Nickel Sites in Different Oxidation States: Molecular Definition of $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$ and $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{-}$ ☆

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^[1–3]. 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^[4]. Die Potentiale für die NiIII/NiII-Redox-Systeme liegen dabei zwischen -390 und -600 mV (gegen SCE)^[1].

Im Zuge unserer Arbeiten zur Modellierung biologisch wichtiger Metall–Schwefel-Zentren^[5] haben wir bereits über gemischtvalente mehrkernige Verbindungen berichtet^[6,7]. Während sich das neuartige Cluster-Anion $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_8]^{-}$ dabei durch die niedrige mittlere Oxidationsstufe von $+1.25$ und durch eine ungewöhnliche trigonal-planare Metall-Koordination auszeichnet^[6], 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^[7]. Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit Alkanthiolato-Liganden können ebenfalls oxidiert werden, jedoch sind die Strukturen der oxidierten Spezies noch unbekannt^[8]. 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^[9].

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in Kristallen von **2** einkernige verzerrt quadratisch-planare Komplex-Anionen **1** vor (Abb. 1). Sie sind über $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ - bzw. $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -

Wasserstoff-Brücken mit je einem Ethanol-Molekül und einem der beiden $[n\text{Bu}_3\text{NH}]^+$ -Ionen verknüpft. Eine weitere $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -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-

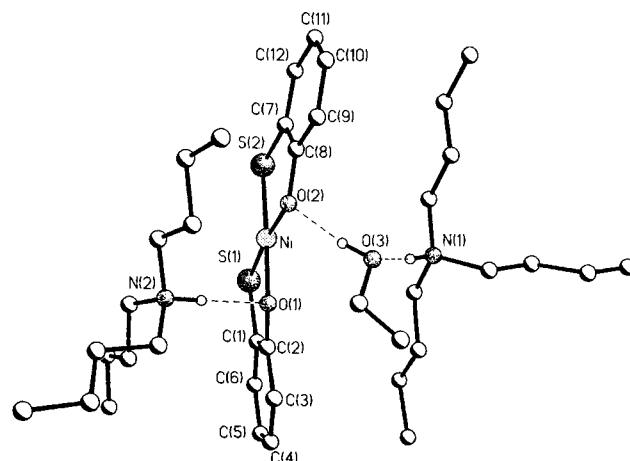


Abb. 1. Struktur der Komponenten von **2** im Kristall mit Wasserstoff-Brücken (gestrichelt); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–S(1) 2.153(2), Ni–S(2) 2.153(2), Ni–O(1) 1.885(4), Ni–O(2) 1.865(3), S(1)–C(1) 1.743(6), S(2)–C(7) 1.723(7), O(1)–C(2) 1.323(9), O(2)–C(8) 1.344(8); S(1)–Ni–S(2) 93.5(1), 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 (CH_2Cl_2 vs. SCE)^[9]. Im Cyclovoltammogramm einer Lösung von **2** in Acetonitril findet man ein Halbwellenpotential bei $E_{1/2} = -370$ mV (vs. SCE; Leitsalz: 0.1 M 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^[9]. **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 S(1)–Ni–S(2) in **1** mit 93.5° signifikant gegenüber dem Winkel O(1)–Ni–O(2) (85.9°) aufgeweitet. Bei der Oxidation gleichen sich diese Winkel einander an und erreichen Werte von 90.6° (S–Ni–S) bzw. 89.1° (O–Ni–O).

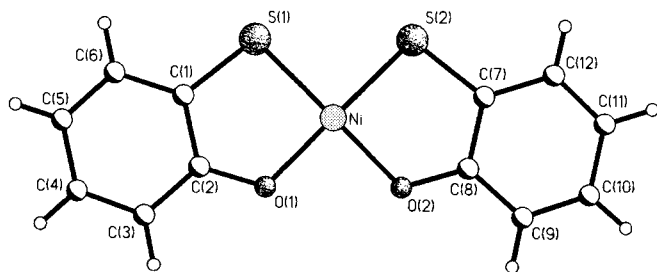


Abb. 2. Das Komplexanion **3** im Kristall von **4**; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ni–S(1) 2.117(2), Ni–S(2) 2.119(2), Ni–O(1) 1.849(4), Ni–O(2) 1.851(4), S(1)–C(1) 1.735(7), S(2)–C(7) 1.742(7), O(1)–C(2) 1.324(9), O(2)–C(8) 1.327(8); S(1)–Ni–S(2) $90.6(1)$, S(1)–Ni–O(1) $90.2(1)$,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

Aus den Strukturen von **1** und **3** geht der Einfluß der Oxidationsstufe auf die Abstände und Winkel der NiS_2O_2 -Einheit klar hervor. Bei der Oxidation von **1** verkürzen sich die Ni–S-Abstände im Mittel um 0.035 \AA und die Ni–O-Abstände im Mittel um 0.025 \AA , während die S–C-, O–C- und C–C-Abstände der Komplex-Anionen nur geringfügige Änderungen erfahren. Dieses Verhalten zeigt, daß die Oxidation im Gegensatz zu früheren Annahmen^[9,15] nicht unter Bildung von Radikal-Anionen verläuft, wie es bei Dithiolen-Verbindungen des Typs $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{n-}$ ($n = 1, 2$; R = Ph, CF_3 , CN)^[15] 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 Ni–S-Abstandes mit 0.015 \AA bei der Oxidation jedoch deutlich geringer ausfällt^[16].

Mit dieser Untersuchung ist es erstmals gelungen, ein chemisch (O/S-Donorsatz) und elektrochemisch (Redoxpotential) gleichermaßen relevantes Modellsystem für die aktiven Zentren der $[\text{FeNiS}]-\text{Hydrogenasen}$ 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 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°C) 3.11 g (54%) dunkelrote Kristalle ausfallen. – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 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^[9] hergestellt. – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 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^[17]: Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ \AA), 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**^[a]

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)

^[a] 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**^[a]

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)

^[a] 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; $\beta = 99.53(4)^\circ$; $V = 4233$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 1.139$ gcm⁻³; $\mu(Mo-K\alpha) = 0.59$ mm⁻¹; Transmissionsbereich 0.868–0.808; Kristalldimensionen ca. $0.10 \cdot 0.20 \cdot 0.08$ mm; ω -2 Θ -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; $\beta = 98.20(3)^\circ$; $V = 2875$ Å³; $Z = 4$, $D_x = 1.269$ gcm⁻³; $\mu(Mo-K\alpha) = 0.84$ mm⁻¹; Transmissionsbereich 0.989–0.923; Kristalldimensionen ca. $0.10 \cdot 0.15 \cdot 0.35$ mm; ω -2 Θ -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.

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

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

^[3] R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.* 1988, 32, 297.

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

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

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

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

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

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

^[9] A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1948.

^[10] K. Matsumoto, I. Fukutomi, I. Kinoshita, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta* 1989, 158, 201.

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

^[12] R. L. Girling, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 2009.

^[13] N. Baidya, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3967.

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

^[15] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979, 22, 303.

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

^[17] 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]