

Phosphor-Aktivierung

Aufbau- und Abbaureaktionen von weißem Phosphor induziert durch N-heterocyclische Carbenkomplexe von Nickel(0)

Gabriele Hierlmeier, Peter Coburger, Nicolaas P. van Leest, Bas de Bruin und Robert Wolf*

Professor Maurizio Peruzzini zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktion von Nickel(0)-Verbindungen mit weißem Phosphor (P_4) ist eine kaum erforschte Syntheseroute für binäre Nickelphosphidcluster. Wir zeigen, dass die Reaktion von P_4 mit koordinativ und elektronisch ungesättigten N-heterocyclischen Carbenkomplexen von Nickel(0) die Darstellung ungewöhnlicher Clusterverbindungen mit P_1 -, P_3 -, P_5 - und P_8 -Einheiten ermöglicht. Die Verwendung von $[Ni(IMes)_2]$ [$IMes = 1,3$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden] führt zu Spezies mit Ni_3P_4 - und Ni_3P_6 Gerüst, die als superhypercloso- bzw. hypercloso-Cluster beschrieben werden können. Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Carbenliganden $[Ni(IPr)_2]$ bzw. $[(IPr)Ni(\eta^6\text{-Toluol})]$ [$IPr = 1,3$ -Bis(2,6-disopropylphenyl)imidazolin-2-yliden] führen hingegen zur Synthese eines closo- Ni_3P_8 -Clusters. Die inversen Sandwichkomplexe $[(NHC)_2Ni_2P_3]$ ($NHC = IMes, IPr$) mit einem aromatischen cyclo- P_3 -Liganden wurden als weitere Reaktionsprodukte identifiziert.

Die Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen mit weißem Phosphor ist eine wohlbekannte Strategie für die Synthese von binären Metallphosphiden. Die Struktur motive der dabei entstehenden Verbindungen sind sehr vielfältig.^[1,2] Auf der einen Seite ist der Abbau von P_4 zu Produkten mit einem bis vier Phosphoratomen von enormer industrieller Bedeutung, um Syntheseprozesse von Organophosphorverbindungen zu verbessern.^[3] Andererseits ist auch der Aufbau von P_4 zu Polyphosphorverbindungen mit fünf oder mehr Phosphoratomen essentiell für das Verständnis von Struktur- und Bindungsverhältnissen in Metallphosphiden.^[4]

Die Verwendung von Nickelverbindungen für die Aktivierung von P_4 führt zu einzigartigen Nickelphosphidclustern. Abgesehen von wenigen Reaktionen von P_4 mit Ni^{II} -Verbindungen, z. B. die Bildung der Sandwichverbindung

$[(\text{triphos})Ni]_2(\mu_2, \eta^{3:3}\text{-cyclo-}P_3)](BF_4)_2$ ($\text{triphos} = \text{Me}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$),^[5] wurden in den meisten bisher bekannten Beispielen Nickelspezies in der Oxidationsstufe +I verwendet. Cyclopentadienylsubstituierte Ni^I -Radikale sind hierbei besonders vielseitig. So hängt das Ergebnis der Photolyse- oder Thermolysereaktionen von Nickelkomplexen vom Typ $[Cp^R Ni(CO)_2]_2$ mit P_4 stark von der Größe des verwendeten Cp-Liganden ab.^[6] Relativ kleine Cyclopentadienylliganden wie Cp^* , Cp'' (1,3-*t*Bu₂C₅H₃) und Cp''' (1,2,4-*t*Bu₃C₅H₂) führen zur Bildung der vierkernigen Heterocubanecluster $[(Cp^R Ni)_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-}P_4)(\mu_3\text{-}P)]$ und $[(Cp^R Ni)_4(\mu_3\text{-}P)]_4$ [$Cp^R = Cp^*, Cp''$] sowie dem Sandwichkomplex $[Cp^R Ni(\eta^3\text{-}P_3)]$ ($Cp^R = Cp^*, Cp'''$). Hingegen wurde bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Tetraisopropylcyclopentadienylliganden die Bildung einer trigonal-prismatische Spezies $[(Cp^{iPr} Ni)_2(\mu_2, \eta^{3:3}\text{-}P_4)]$ ($Cp^{iPr} = 1,2,3,4\text{-}iPr_4C_5H$) beobachtet. Unsere Gruppe beschrieb vor kurzem die selektive Aktivierung von P_4 durch Nickelradikale $[CpNi(NHC)]$ ($NHC = IMes, IPr$), wobei sich $\mu_2, \eta^{1:1}\text{-}P_4$ -Komplexe mit Schmetterlingsstruktur bilden.^[7]

Im Gegensatz zu den häufiger verwendeten Ni^I -Verbindungen finden sich nur wenige Beispiele für die Aktivierung von P_4 mit Ni^0 -Quellen (Abbildung 1).^[8–10] Grundlegende Arbeiten von Sacconi und Mitarbeitern aus dem Jahr 1979 beschreiben den Komplex $[(\kappa^3\text{-}P_3P_2NP_3)Ni(\eta^1\text{-}P_4)]$ (A , $NP_3 = \text{Tris}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{amin}$) mit einem intakten, endständigen P_4 -Tetraeder.^[8] Darüber hinaus konnten Le Floch und Mézailles zeigen, dass sich die Umsetzung von $[Ni(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit P_4 zur Synthese von

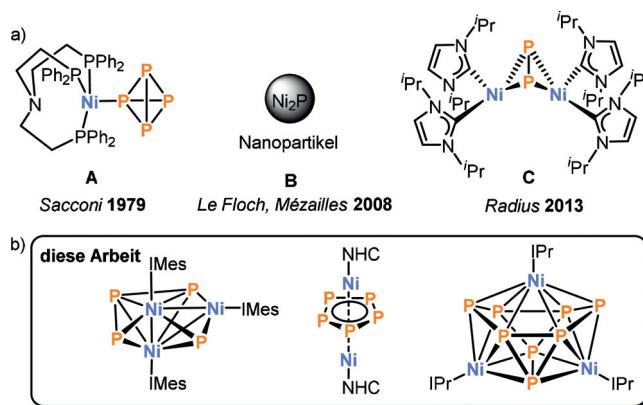


Abbildung 1. a) Ausgewählte Produkte von bereits bekannten P_4 -Aktivierungsreaktionen mit Ni^0 -Quellen;^[8–10] b) in dieser Arbeit erhaltene Produkte von Nickel-induzierten Aufbau- und Abbaureaktionen von P_4 mit NHC-Komplexen.

[*] G. Hierlmeier, Dr. P. Coburger, Prof. Dr. R. Wolf
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: robert.wolf@ur.de

N. P. van Leest, Prof. B. de Bruin
University of Amsterdam, van 't Hoff Institute for Molecular Sciences
Science Park 904 1098 XH Amsterdam (Niederlande)

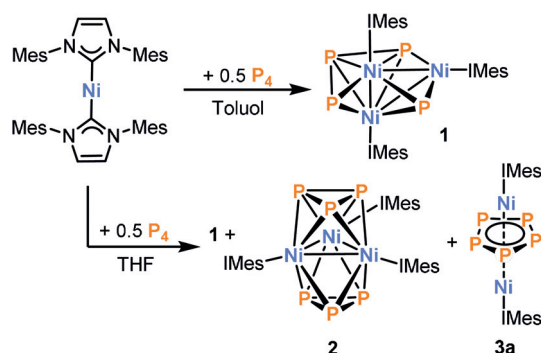
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202004020> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Nickelphosphid-Nanopartikeln eignet.^[9] Weiterhin konnte die Gruppe um Radius die „Butterfly“-Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{ImiPr}_2)_2(\mu, \eta^{2,2}\text{-P}_2)\}]$ ($\text{C}, \text{ImiPr}_2 = 1,3\text{-Bis(isopropyl)imidazolin-2-yliden}$) aus der Reaktion eines cod-stabilisierten $\text{Ni}(\text{ImiPr}_2)_2$ -Fragments mit P_4 isolieren.^[10] Während diese Beispiele sowohl die Koordination und den Abbau von P_4 durch Ni^0 -Verbindungen mit 14 bzw. 18 Valenzelektronen (VE) demonstrieren, sind unseres Wissens bisher keine Beispiele für den Aufbau von Polyphosphorgerüsten durch Reaktion von P_4 mit Ni^0 -Spezies bekannt. Allerdings berichteten Miluykov, Hey-Hawkins und Mitarbeiter bereits über Versuche zur Synthese von Nickel-Sandwichkomplexen mit *cyclo-P*₃-Liganden.^[11]

Aufbauend auf den Vorarbeiten zur Aktivierung von P_4 mit NHC-Nickel(I)-Komplexen^[7,12] wandten wir uns vor kurzem Reaktivitätsstudien mit verwandten Ni^0 -Komplexen zu. N-heterocyclische Carbenkomplexe erschienen vielversprechend, da diese Verbindungen verschiedene labile Liganden, z. B. Carbene, Alkene oder Arene, enthalten können, wodurch die Reaktivität möglicherweise moduliert wird. Am Anfang dieser Untersuchung synthetisierten wir daher eine Reihe bekannter NHC-Komplexe, u. a. die Bis(carben)komplexe $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ ($\text{NHC} = \text{IMes}, \text{IPr}$),^[13] den Trimethylvinylsilankomplex $[(\text{NHC})\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ ^[14] ($\text{NHC} = \text{IMes}, \text{IPr}$) und den Toluolkomplex $[(\text{IPr})\text{Ni}(\eta^6\text{-Toluol})]$.^[15] Anschließend begannen wir mit einer systematischen Studie der Reaktivität gegenüber P_4 . Dabei führten die Reaktionen von $[(\text{NHC})\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ ($\text{NHC} = \text{IMes}, \text{IPr}$) mit unterschiedlichen Mengen von P_4 zu schwarzen, unlöslichen Feststoffen, welche wir nicht weiter charakterisieren konnten. Angesichts dieses initialen Misserfolgs untersuchten wir als nächstes die Verwendung des weniger reaktiven Komplexes $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$. Erfreulicherweise zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ mit P_4 (0.5 Äquiv.) in Toluol ein Hauptprodukt, welches zwei Signale in einem 1:1-Verhältnis aufweist (Schema 1). Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 2) von großen, blockartigen Kristallen aus Toluol ergab, dass es sich bei diesem Produkt um den dreikernigen Nickel-Phosphor-Cluster $[(\text{IMes})_3\text{Ni}_3\text{P}_4]$ (**1**) handelt.

Die Molekülstruktur von **1** erinnert an den Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu\text{-P}_4)]$ von Walter und Mitarbeitern, dessen Molekülstruktur einen drachenförmigen *cyclo-P*₄-Liganden aufweist.^[16] Die Strukturanalyse zeigt eine zweifach überkappte



Schema 1. Reaktion von $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ mit P_4 .

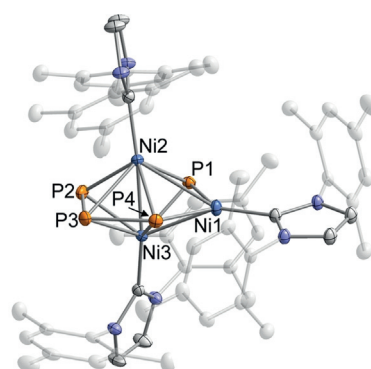


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-Ni2 2.7533(3), Ni2-Ni3 2.3720(3), Ni3-Ni1 2.6528(3), Ni1-P1 2.1045(4), Ni2-P1 2.1739(4), Ni3-P1 2.1720(4), P2-P3 2.1671(5), P3-P4 2.1754(5); Ni3-Ni2-Ni1 61.815(9), Ni2-Ni3-Ni1 66.177(9), Ni3-Ni1-Ni2 52.009(8), P2-P3-P4 106.89(2), Ni1-P4-P3 133.21(2), P1-Ni1-P4 99.288(16).

trigonale Bipyramide aus drei Nickel- und vier Phosphoratomen. Die Ni-Atome bilden ein Dreieck mit einer kürzeren und zwei längeren Nickel-Nickel-Bindungen (Ni1-Ni2 2.7533(3) Å, Ni1-Ni3 2.6528(3) Å und Ni2-Ni3 2.3720(3) Å). Dies ist ein häufiges Strukturmotiv, beispielsweise in Carbonyl- oder Phosphan-stabilisierten Clustern.^[17] Das Ni_3 -Dreieck ist von den zwei Phosphoratomen P1 und P4 überkappt. Das P4-Atom bildet eine P_3 -Kette mit P-P-Bindungslängen $\text{P2-P3} = 2.1671(5)$ Å und $\text{P3-P4} = 2.1754(5)$ Å, welche in dem üblichen Bereich für P-P-Einfachbindungen liegen. Weiterhin ist auffällig, dass die P_4 - und die Ni_3 -Ebenen mit einem Schnittwinkel von 89.6° fast senkrecht aufeinander stehen.

Die Verbindung **1** lässt sich als Reinsubstanz in Form eines schwarzen, kristallinen Feststoffs in 20% Ausbeute isolieren. In Übereinstimmung mit der Analyse der Reaktionsmischung sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von in C_6D_6 gelösten Kristallen zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von 463.1 ppm (P1/P4) und 105.6 ppm (P2/P3, gemittelte $J_{\text{PP}} = 67.0$ Hz) erkennbar. Das Auftreten von nur zwei Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum steht im Gegensatz zur Festkörperstruktur von **1**, in der vier chemisch unterschiedliche P-Atome vorliegen. Ein weiteres, kleines Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von 134.0 ppm zu beobachten. Dieses Signal ist einer nicht identifizierten Spezies zuzuordnen, welche möglicherweise ein Isomer von **1** sein könnte. Temperaturabhängige NMR-Messungen zeigen, dass das Integralverhältnis von P1/P4 zu P2/P3 konstant 1:1 beträgt, während das Signal bei 134.0 ppm bei höheren Temperaturen intensiver wird und beim Kühlen auf 283 K verschwindet (siehe Hintergrundinformationen für Spektren). Um das dynamische Verhalten besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen mit einer vereinfachten Modellverbindung durchgeführt, bei der Phenyl- statt Mesitylsubstituenten an den NHC-Liganden vorliegen. Die Rechnungen reproduzieren die asymmetrische Molekülstruktur von **1**, jedoch wurde auch ein isoenergetisches Isomer ($\Delta E = -0.3$ kcal mol⁻¹) mit einem symmetrischeren Ni_3P_4 -Kern ge-

funden (für weitere Details, siehe die Hintergrundinformationen). Das in den NMR-spektroskopischen Studien beobachtete fluxionale Verhalten von **1** kann vermutlich auf einen Austauschprozess zwischen P1/P4 und P2/P3 zurückgeführt werden, welcher entweder über das symmetrische Isomer oder über einen symmetrischen Übergangszustand mit niedriger Energie ($\Delta E = 2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) verläuft. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen ebenfalls drei verschiedene Signal-Sätze für die IMes-Liganden auf, welche eine ähnliche thermische Abhängigkeit der Integralverhältnisse aufweisen.

Die Analyse von **1** durch LIFDI-MS-Massenspektrometrie zeigt ein Signal für das Molekülion bei $m/z = 1212.2952$ in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (1212.2784). Das Cyclovoltammogramm (THF/[$n\text{Bu}_4\text{N}$] PF_6 ; Abbildung S18, Hintergrundinformationen) zeigt zwei reversible Redoxprozesse bei $E_{1/2} = -1.07$ und -2.76 V (vs. Fc/Fc^+), welche der reversiblen Oxidation und Reduktion des Komplexes **1** zugeordnet werden können.

Die Bindungssituation von **1** wurde mithilfe von lokalisierten Orbitalen analysiert. Unter Verwendung einer BP86/def2-TZVP-Wellenfunktion wurden intrinsische Bindungsorbitale (IBO) konstruiert. Die Analyse dieser Orbitale zeigt sechs gefüllte, delokalisierte Orbitale, die Mehrzentrenbindungen zwischen den Ni- und P-Atomen entsprechen. Außerdem wurde eine $3d^{10}$ -Konfiguration für jedes der Ni-Atome bestimmt (Abbildungen finden sich in den Hintergrundinformationen). Dies stimmt gut mit klassischen Elektronenzählregeln überein, nach denen der Cluster **1** als *superhypercloso*-Cluster ($12 = 2(n-1)$, $n = 7$, Anzahl an Clusteratomen) beschrieben werden kann.^[18]

Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ mit P_4 verläuft deutlich weniger selektiv, wenn man THF als Lösungsmittel verwendet. Neben **1** konnten zwei weitere Produkte mithilfe von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie identifiziert werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung kristallisierte der dreikernige Cluster $[(\text{IMes})_3\text{Ni}_3\text{P}_6]$ (**2**) aus *n*-Hexan aus (Abbildung 3). Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **2** zeigt ein verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma (oder zwei flächenverknüpfte Ni_3P_3 -Oktaeder mit einer gemeinsamen Ni_3 -Fläche). Verwandte Komplexe von Pniktogen-Prismen (P, As) mit Eisen oder Cobalt werden üblicherweise durch anionische Cyclopentadienylliganden stabilisiert.^[19] Wie bei **1** liegt ein asymmetrisches Ni_3 -Motiv vor (Ni1-Ni2 2.4835(3) Å, Ni1-Ni3 2.4882(3) Å, Ni2-Ni3 2.6429(3) Å). Die P-P-Bindungslängen liegen bei 2.2055(4) bis 2.2700(4) Å im Bereich von P-P-Einfachbindungen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt ein breites Signal bei -8.6 ppm .

Die Bindungssituation in **2** wurde ähnlich wie bei **1** untersucht. In Übereinstimmung mit den Elektronenzählregeln wurden neun doppelt besetzte Orbitale mit Mehrzentrenbindungen zwischen den Clusteratomen identifiziert (siehe Abbildungen in den Hintergrundinformationen). Aufgrund der geschlossenen, deltaedrischen Struktur (verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma) und der Einhaltung der $2n$ -Elektronenregel ($n = 9$) kann **2** als neuneckiger *hypercloso*-Cluster beschrieben werden. Die Analyse der IBO zeigt weiterhin eine $3d^{10}$ -Konfiguration für jedes Nickelatom in **2** (siehe Hintergrundinformationen).

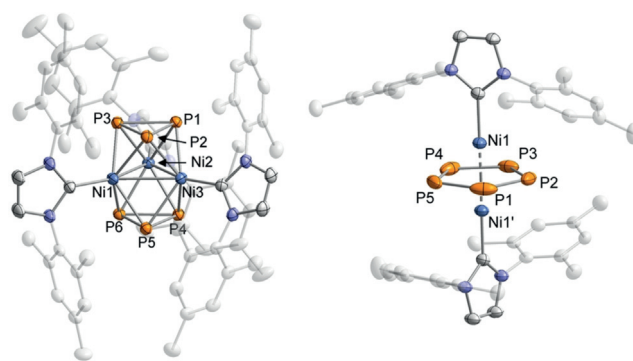
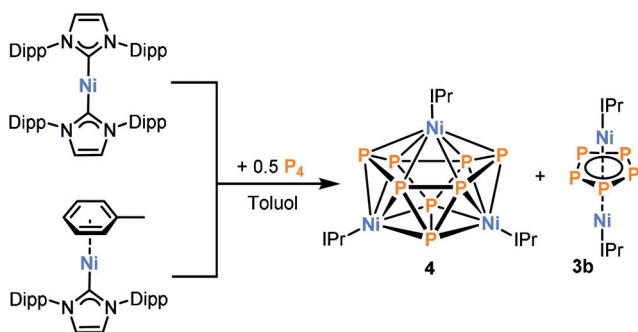


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **2** (links) und **3a** (rechts) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und eine Fehlordnung des *cyclo*- P_5 -Rings von **3a** sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2**: Ni1-Ni2 2.4834(3), Ni1-Ni3 2.4883(3), Ni2-Ni3 2.6432(3), P1-P2 2.2087(5), P2-P3 2.2698(5), P1-P3 2.2156(5), P4-P5 2.2116(5), P5-P6 2.2822(5), P4-P6 2.2049(5); Ni2-Ni1-Ni3 64.233(10), Ni1-Ni2-Ni3 57.974(9), Ni1-Ni3-Ni2 57.793(9), P2-P1-P3 61.729(16), P1-P2-P3 59.285(16), P1-P3-P2 58.985(16), P6-P4-P5 62.226(16), P4-P5-P6 58.744(16), P4-P6-P5 59.030(16); **3a**: Ni1-Ni1' 2.6339(13), P1-P2 2.182(8), P2-P3 2.194(7), P3-P4 2.205(8), P4-P5 2.211(9), P5-P1 2.207(7); P2-P1-P5 108.2(2), P1-P2-P3 108.7(2), P2-P3-P4 107.6(3), P3-P4-P5 108.1(3), P1-P5-P4 107.4(3).

Neben der Clusterverbindung **2** konnten wir $[(\text{IMes})_2\text{Ni}_2\text{P}_5]$ (**3a**) als Nebenprodukt identifizieren. Diese Verbindung kokristallisiert mit **2** aus der Mutterlauge der Reaktionsmischung von $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ mit P_4 . Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen der Zusammensetzung $[(\text{IMes})_3\text{Ni}_3\text{P}_6] \cdot [(\text{IMes})_2\text{Ni}_2\text{P}_5]$ (**2·3a**) zeigt für **3a** eine zweikernige inverse Sandwichstruktur mit einem verbrückenden *cyclo*- P_5^- -Liganden (Abbildung 3). Der Ni1-Ni1' -Abstand beträgt 2.6339(13) Å und die P-P-Bindungslängen von 2.182(8) bis 2.211(9) Å bewegen sich im üblichen Bereich für zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit verbrückendem *cyclo*- P_5^- -Liganden.^[20,21] Der Pentaphosphacyclopentadienylligand wird bei der Übergangsmetall-vermittelten P_4 -Aktivierung häufig beobachtet.^[1] Allerdings basieren die meisten bekannten *cyclo*- P_5 -Komplexe auf Gruppe-8-Metallen und es gibt nur wenige Beispiele mit anderen Übergangsmetallen.^[21] Des Weiteren enthalten alle bekannten *cyclo*- P_5 -Komplexe Cyclopentadienylliganden, wohingegen **3a** durch einen L-Typ-Liganden stabilisiert wird.

Nach der erfolgreichen Verwendung von $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ als Edukt für die Synthese interessanter Ni/P-Cluster führten wir als nächstes analoge Reaktionen mit dem sterisch anspruchsvolleren Carbenkomplex $[\text{Ni}(\text{IPr})_2]$ durch, um die möglichen Auswirkung des höheren sterischen Anspruchs auf die Produktverteilung zu untersuchen. (Schema 2). Interessanterweise zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale. Nichtsdestotrotz ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von freiem IPr und ein neuer IPr-Signalsatz für eine diamagnetische Verbindung erkennbar.

Aus Toluol bildeten sich Kristalle von $[(\text{IPr})_3\text{Ni}_3\text{P}_8]$ (**4**), das durch eine Einkristallstrukturanalyse als elfeckiger *closo*-Cluster mit 24 Clusterelektronen identifiziert wurde (Abbildung 4). Die oktaedrische Geometrie von **4** ähnelt dem



Schema 2. Reaktion von $[\text{Ni}(\text{IPr})_2]$ und $[(\text{IPr})\text{Ni}(\eta^6\text{-Toluol})]$ mit P_4 .

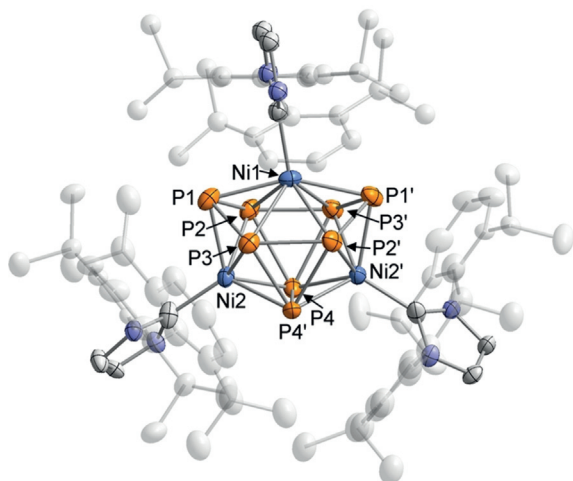


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Fehlordnung im IPr-Liganden sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1...Ni2 3.3246(18), Ni2...Ni2' 3.636(2), P1–P2 2.205(3), P1–P3 2.201(3), P2–P3' 2.288(3), P2–P4 2.459(3), P3–P4' 2.434(3), P4–P4' 2.349(4); Ni2–Ni1–Ni1' 66.31(5), Ni1–Ni2–Ni2' 56.85(3), P3–P1–P2 103.21(11), P3'–P2–P4 61.57(8), P2'–P3–P4' 62.67(9), P3'–P4–P2 55.77(8).

Undekaboratanion $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$.^[22] Das Homoquadricyclanartige P_8 -Gerüst ähnelt der P_8 -Untereinheit in Hittorf'schem Phosphor und kann formal als Insertionsprodukt eines Nickelatoms in eine der P-P-Bindungen einer solchen Untereinheit angesehen werden.^[23] Nichtsdestotrotz ist **4** unseren Wissens nach das erste Beispiel eines solchen P_8 -Gerüsts in einer isolierten, molekularen Verbindung.^[4] Die Struktur von **4** beinhaltet wiederum drei Ni-Atome, allerdings sind die Ni...Ni-Abstände wesentlich länger als in den Komplexen **1** und **2** (Ni1...Ni2 3.3246(18) Å und Ni2...Ni2' 3.636(2) Å). Ni1 ist von sechs P-Atomen koordiniert (P1, P1', P2, P2', P3, P3') und Ni2/Ni2' sind von jeweils fünf P-Atomen koordiniert (P1, P2, P3, P4, P4' für Ni2 und P1', P2', P3', P4, P4' für Ni2'). Das P_8 -Gerüst enthält kürzere P-P-Bindungen P1–P3, P1–P2, P2–P3' im Bereich von 2.201(3) bis 2.288(3) Å und längere P-P-Bindungen P4–P4', P3–P4', P2–P4 mit Bindungslängen von 2.349(4) bis 2.459(3) Å.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4** in C_6D_6 zeigen die Anwesenheit eines einzelnen IPr-Signalsatzes, während die Festkörperstruktur zwei unterschiedliche IPr-Umgebungen aufweist. Dieser Befund deutet auf ein fluxionales Verhalten in Lösung hin, welches durch temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde (Abbildung 5). Zufälligerweise zeigt das Spektrum bei Raumtemperatur ein extrem breites Signal, das nicht aufgelöst werden konnte. Durch Aufheizen der Lösung bildet sich eine breite Resonanz, während Kühlen der Lösung auf 193 K zu drei Signalen bei chemischen Verschiebungen von -136.2 (P2, P2', P3, P3'), 97.0 (P1, P1' oder P4, P4') und 124.6 ppm (P1, P1' oder P4, P4') führt. Die Anwesenheit dieser drei Signale in einem Integralverhältnis von 4:2:2 lässt sich anhand der drei unterschiedlichen P-Umgebungen in der Molekülstruktur nachvollziehen. Das Kopplungsmuster konnte sogar bei 193 K nicht komplett aufgelöst werden.

Leider erwies sich die Abtrennung des freien IPr von Verbindung **4** als schwierig. Bei Verwendung von $[(\text{IPr})\text{Ni}(\eta^6\text{-Toluol})]$ als Edukt konnte **4** jedoch als dunkelgrünes Pulver in 41 % Ausbeute isoliert werden. Das Cyclovoltammogramm von **4** ($\text{THF}/[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$, Abbildung S20) zeigt eine reversible Oxidation bei $E_{1/2} = -0.76$ V vs. Fc/Fc^+ . Die Analyse der IBO offenbart zwölf Clusterorbitale (siehe Hintergrundinformationen für eine Abbildung der IBO). Dieser Befund ist im Einklang mit den etablierten Elektronenzählregeln, denn nach der $2(n+1)$ -Elektronenzählregel ($n=11$) kann **4** als elfeckiger *closo*-Cluster angesehen werden. Die Rechnungen zeigen in diesem Fall eine d^8 -Konfiguration für das Ni1-Atom und d^{10} -Konfigurationen für Ni2 und Ni2'.

Aus einer *n*-Hexan-Waschlösung der Reaktion von $[(\text{IPr})\text{Ni}(\eta^6\text{-Toluol})]$ mit P_4 bildeten sich grüne Kristalle. Durch Röntgenkristallographie konnte einer dieser Kristalle als der *cyclo-P*₅-Komplex $[(\text{IPr})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-P}_5)]$ (**3b**) identifiziert werden. Der Komplex **3b** ist isostrukturell zu **3a** und weist ähnliche Ni-Ni- und P-P-Bindungslängen auf (siehe Hintergrundinformationen).

Die elektronische Struktur eines leicht vereinfachten Modellkomplexes **3'** ($[(\text{IPh})_2\text{Ni}_2\text{P}_5]$, IPh = 1,3-Bisphenylimidazolin-2-yliden) wurde auf dem TPSSh/IGLO-III-Niveau

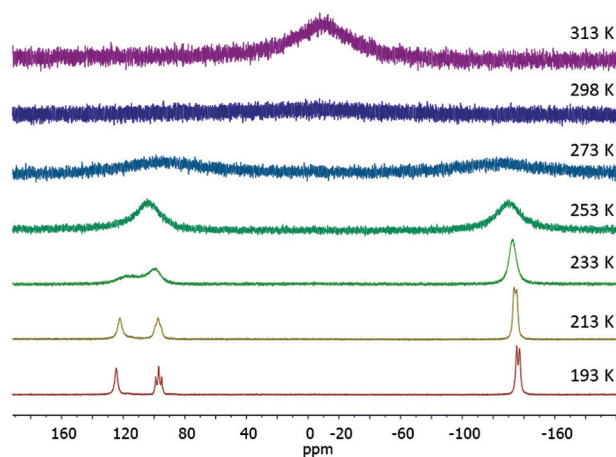


Abbildung 5. VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[(\text{IPr})_3\text{Ni}_3\text{P}_8]$ (**3**) in d^8 -Toluol.^[24]

mit dem CP(PPP)-Basissatz für Ni berechnet.^[25] Diese Methode wurde gewählt, da sie sich als zuverlässig für die Berechnung von magnetischen Eigenschaften erwies. Die Rechnungen zeigen beträchtliche Wechselwirkungen zwischen den Ni-Atomen (Mayer-Bindungsordnung: 0.8) und zwischen den Ni-Atomen und den P-Atomen des aromatischen P₅-Rings (Mayer-Bindungsordnung: 0.5). Das X-Band-EPR-Spektrum von **3b** (Abbildung 6) in Toluol-Glas bei 20 K zeigt ein axiales Signalmuster für ein S = 1/2-System mit Hyperfeinkopplung zu allen fünf Phosphoratomen. Eine zufriedenstellende Simulation des experimentellen Spektrums konnte unter Annahme von fünf äquivalenten Phosphoratomen erhalten werden. Hierbei wurden die folgenden Parameter erhalten: $g_{11} = g_{22} = 2.186$ (2.11), $g_{33} = 1.987$ (2.01), $A^{31\text{P}}_{33} = 30.0$ MHz (27.5 MHz, gemittelter Wert) – in Klammern sind jeweils die DFT-berechneten Werte angegeben (für weitere Details, siehe die Hintergrundinformationen). Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen EPR-Parametern und den mit DFT berechneten Werten sollten sich die berechnete und die tatsächliche elektronische Struktur stark ähneln. Demnach sollte laut unseren DFT-Rechnungen die Spindichte von **3'** gleichmäßig an den Ni-Atomen lokalisiert sein (Abbildung 6).

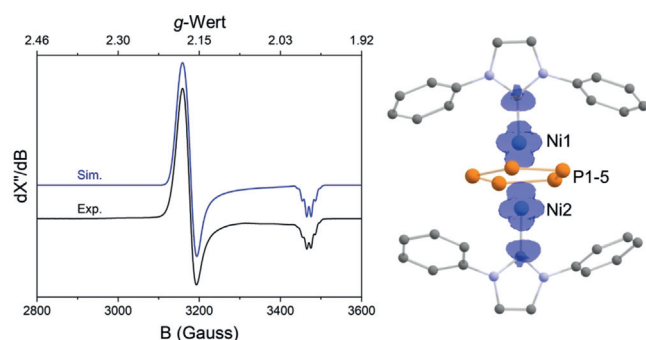


Abbildung 6. Links: experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum von **3b** in Toluol-Glas bei 20 K. Freq. 9.6508 GHz, 0.6325 mW, 20 K, mod. 4.000 Gauss; g -Tensor-Parameter aus der Simulation und DFT Rechnungen (DFT-berechnete Werte von **3'** sind in Klammern angegeben): $g_{11} = g_{22} = 2.186$ (2.11), $g_{33} = 1.987$ (2.01); rechts: berechnete Spindichte (blau) von [(IPh)₂Ni₂P₅] (**3'**).

Zusammenfassend führen Umsetzungen von N-heterocyclischen Carbenkomplexen von Nickel(0) mit P₄ zu vielfältigen neuen Nickel-Phosphor-Clustern. Hierbei zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Größe des verwendeten NHC-Liganden auf die Bildung bestimmter Reaktionsprodukte. Eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs von IPr₂ auf IMes führt zu di- und trinuklearen Komplexen mit Ni₃P₄⁻ (**1**), Ni₃P₆⁻ (**2**) bzw. Ni₂P₅-Gerüst (**3a**). Interessanterweise handelt es sich bei **3a** um den ersten Pentaphosphacyclopentadienylkomplex von Nickel. Das sterisch anspruchsvollere NHC IPr führt zum *closo*-Cluster **4** mit einem neuartigen Homoquadricyclan-artigen P₈-Gerüst. Sperrige Substituenten an den NHC-Liganden erleichtern vermutlich die Bildung von Monocarbennickelfragmenten Ni(NHC), welche das verbindende Motiv in den Strukturen von **1–4** sind. Nichtsdestotrotz

sind weitere Studien erforderlich, um den Bildungsmechanismus dieser Verbindungen im Detail zu verstehen. Unser Arbeitskreis beschäftigt sich aktuell mit der Verwendung von **1–4** als Einkomponenten-Präkursoren für die Darstellung von binären Nickelphosphiden, die als Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung von Interesse sind.^[26]

Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für G.H.) und dem Europäischen Forschungsrat (ERC CoG 772299) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin bedanken wir uns bei Dr. Sebastian Bestgen und Dr. Daniel Scott für hilfreiche Kommentare zum Manuskript und Prof. Dr. Udo Radius (Universität Würzburg) und Dr. Ilya G. Shenderovich (Universität Regensburg) für wertvolle Ratschläge.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Cluster · Nickel · P₄-Aktivierung · Phosphor · Polyphosphide

- [1] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178.
- [2] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164.
- [3] a) D. E. C. Corbridge, *Phosphorus 2000. Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**; b) W. Schipper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1567.
- [4] H.-G. von Schnering, W. Hönlle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [5] a) M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2550; b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757.
- [6] a) O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, C20–C24; b) O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471; c) O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661; d) E. Mädl, G. Balázs, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7702–7707; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7833–7838.
- [7] S. Pelties, D. Herrmann, B. de Bruin, F. Hartl, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7014.
- [8] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 469; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 510.
- [9] S. Carencio, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2008**, 2568.
- [10] B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051.
- [11] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 2233.
- [12] S. Pelties, A. W. Ehlers, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6601.
- [13] a) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391; b) J. B. Diccianni, T. Heitmann, T. Diao, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6895.

- [14] a) M. R. Elsby, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9401; b) M. R. Elsby, J. Liu, S. Zhu, L. Hu, G. Huang, S. A. Johnson, *Organometallics* **2019**, *38*, 436.
- [15] Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 1276.
- [16] M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2120.
- [17] a) T. E. North, J. B. Thoden, B. Spencer, A. Bjarnason, L. F. Dahl, *Organometallics* **1992**, *11*, 4326; b) J. J. Maj, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3054; c) P. Buchalski, P. Jadach, A. Pietrzykowski, K. Suwińska, L. Jerzykiewicz, J. Sadło, *Organometallics* **2008**, *27*, 3618; d) R. Beck, M. Shoshani, S. A. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11753; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11923; e) G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 657; f) J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2618.
- [18] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 236, 99.
- [19] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238; b) G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1478; c) C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigand, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1494; d) C. von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 367; e) E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6657; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6787; f) S. Heinl, A. Y. Timoshkin, J. Müller, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2244.
- [20] a) A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018; b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049.
- [21] a) B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1011; b) S. Heinl, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1962; c) C. M. Knapp, B. H. Westcott, M. A. C. Raybould, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9097; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9231; d) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 977; e) D. A. Loginov, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *870*, 130; f) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349.
- [22] O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1193.
- [23] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125.
- [24] Das Erwärmen einer Lösung von **4** in [D₈]Toluol auf 313 K führte zur Zersetzung zu unbekanntenen Produkten.
- [25] a) V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129; b) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293; c) F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 181.
- [26] a) E. J. Popczun, J. R. McKone, C. G. Read, A. J. Baccchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267; b) H. Li, S. Lu, J. Sun, J. Pei, D. Liu, Y. Xue, J. Mao, W. Zhu, Z. Zhuang, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11748.

Manuskript erhalten: 18. März 2020
Veränderte Fassung erhalten: 28. April 2020
Akzeptierte Fassung online: 29. April 2020
Endgültige Fassung online: 3. Juni 2020