

Sandwichkomplexe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211555

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202211555

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202211555

Isolierung und Charakterisierung der homoleptischen Ni^I und Ni^{II} Bis(Benzol)-Sandwich Kationen

Manuel Schmitt, Maximilian Mayländer, Tim Heizmann, Sabine Richert, Christine Bülow, Konstantin Hirsch, Vicente Zamudio-Bayer, J. Tobias Lau, und Ingo Krossing*

Abstract: Ein stabiles Salz des in der kondensierten Phase bisher unbekannten Metalloradikals $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ wurde aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+[\text{WCA}]^-$ und Benzol synthetisiert ($[\text{WCA}]^- = [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$; $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$). Die Kristallstruktur zeigt eine bemerkenswerte asymmetrische η^3, η^6 -Sandwich-Struktur. Die magnetischen Eigenschaften des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kations wurden in Lösung und in der Gasphase untersucht. Die Oxidation mit dem synergistischen $\text{Ag}^+/\text{0.5 I}_2$ -System führte zu dem Salz $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}[\text{WCA}]_2^-$. Alle Produkte wurden mittels IR, Raman, NMR/EPR, Einkristall- und Pulver-XRD vollständig charakterisiert.

Mit der Entdeckung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, dem ersten Sandwichkomplex eines Übergangsmetalls (ÜM) mit neutralen Aromaten,^[1] eröffnete sich 1955 ein faszinierendes Feld, das bald mit weiteren Sandwichkomplexen der frühen ÜM (Gruppen 4 bis 9) sowie der Münzmetalle Ag und Cu ergänzt wurde.^[2] Kationische Sandwichkomplexe $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{m+}$ mit dem prototypischen Benzol als Ligand

sind jedoch seltener und bisher nur für $\text{M} = \text{V},^{[3]} \text{Cr},^{[4]} \text{Mo},^{[5]} \text{Tc},^{[6]} \text{Re},^{[7]} \text{Co},^{[8]} \text{Ru},^{[9]}$ und $\text{Ag}^{[10]}$ strukturell charakterisiert. Fast alle diese Sandwich-Komplexe zeigen eine η^6 -Koordination der Benzol-Liganden an das Metall. Nur der Ag^+ -Komplex weist eine η^2 -Koordination auf. Eine ähnliche Beobachtung machte Duncan et al. bei einer systematischen Untersuchung der 3d $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Komplexe durch IR-Photodissoziationsspektroskopie in der Gasphase, welche durch DFT-Rechnungen unterstützt wurde.^[11] Bei der Untersuchung hat sich gezeigt, dass für die frühen 3d-ÜM eine η^6 -Koordination zu erwarten ist, während für die späten ÜM (Ni, Cu) eine *slipped*-Sandwich-Struktur begünstigt ist.^[11] Um diese ungewöhnlichen späten ÜM-Sandwich-Komplexe zu untersuchen, konzentrierten wir uns auf die Isolierung und Charakterisierung von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ in der Gas- und kondensierten Phase.

Ni^I-Komplexe sind immer noch seltener als ihre Ni⁰ oder Ni^{II}-Analoge. Dies gilt insbesondere für die ionischen und monomeren Ni^I-Komplexe.^[12,13] Jedoch ist die Zahl bekannter Ni^I-Verbindungen im letzten Jahrzehnt aufgrund ihrer Verwendung in der Katalyse,^[12,13] Aktivierung kleiner Moleküle^[14,15] und Vorkommen in biologischen Systemen^[12,15] stetig angestiegen. Dennoch sind nur wenige Beispiele von Ni^I-Komplexen mit neutralen Aromaten als Ligand bekannt. Hierzu gehören Halbsandwich-Komplexe mit $\text{NHC},^{[16]} \beta$ -Diketiminato,^[17] Guanidinato,^[18] oder Phosphan^[19] Liganden und ein $[\text{Ni}(\text{NO})\text{Mes}][\text{PF}_6]^{[20]}$ Salz ($\text{Mes} = 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$). Darüber hinaus führten frühere Versuche $[\text{Ni}(\text{Aromat})_2]^+$ Salze durch Reaktion eines Überschusses des Aromaten (C_6H_6 , Mes, C_6Me_6) mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$ herzustellen, nur zu den 19 Valenzelektronen (VE) Komplexsalzen $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{Aromat})]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^{[21]}$ und homoleptische Ni^I-Sandwichkomplexe konnten nicht erhalten werden. Im Gegensatz dazu, wurden diese homoleptischen Sandwichkomplexe bereits intensiv in der Gasphase mittels Massenspektrometrie^[11,22–25] und theoretischen Methoden^[26–29] untersucht, wobei IR-Daten,^[11,22] Bindungsdissoziations^[23,25] und Ionisierungsenergien^[24a,b] erhalten wurden. Magnetische Messungen dieser Komplexe wurden bisher aber noch nicht publiziert.

Was die zweiwertigen homoleptischen $[\text{Ni}^{II}(\text{Aromat})_2]^{2+}$ Salze betrifft, so berichteten Fischer und Lindner 1968 über die Isolierung von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2][\text{PtX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$),^[30] allerdings ohne Kristallstruktur. Nur eine Publikation von Green et al.^[31] aus dem Jahre 2000 berichtet von der Isolierung eines $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ Salzes in der kondensierten Phase, welches durch Reaktion von Nickelocen mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (Brookharts Säure) in Benzol erhalten

[*] M. Schmitt, T. Heizmann, Prof. Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Freiburger
Materialforschungszentrum (FMF), Albert-Ludwigs-Universität Frei-
burg
Albertstr. 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-mail: krossing@uni-freiburg.de

M. Mayländer, Dr. S. Richert
Institut für Physikalische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Frei-
burg
Albertstr. 21, 79104 Freiburg (Deutschland)

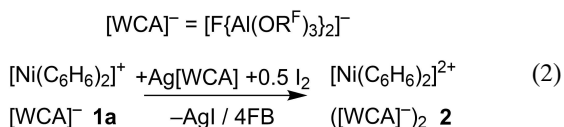
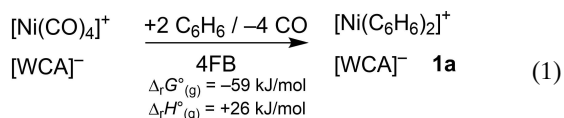
Dr. K. Hirsch, Dr. V. Zamudio-Bayer
Abteilung für Hochempfindliche Röntgenspektroskopie, Helmholtz-
Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. C. Bülow, Prof. Dr. J. T. Lau
Abteilung für Hochempfindliche Röntgenspektroskopie, Helmholtz-
Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)
und
Physikalisches Institut, Universität Freiburg
Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg (Deutschland)

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

wurde. Bei genauerer Betrachtung der publizierten Kristallstruktur des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ -Kations fallen jedoch die ungewöhnlich kurzen C–C Bindungslängen mit Werten ab 0.98(2) Å auf, was darauf hindeutet, dass es sich bei dem Kation stattdessen um (fehlgeordnetes) $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ handelt (siehe Kapitel 6 der Hintergrundinformationen für eine ausführlichere Diskussion). Unsere Versuche die Ergebnisse von Green et al. mit einem perfluorierten Alkoxyaluminat-Anion zu reproduzieren, führten immer zu einer Mischung aus $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_6)[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ (Hintergrundinformationen Kapitel 6.1). Daher erschien es interessant $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ über einen anderen Weg zu erhalten. In dieser Arbeit berichten wir von der Synthese und Charakterisierung der homoleptischen Ni^{I} und Ni^{II} Bis(benzol)-Sandwich-Kationen $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{+/2+}$ in der kondensierten Phase und der Messung des isolierten $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kations in der Gasphase (Röntgendichroismus (XMCD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)).

Für die Synthese neuartiger Ni^{I} Komplexe ist das kürzlich publizierte $[\text{Ni}(\text{CO})_4][\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ ^[32] ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial, da die CO-Liganden relativ leicht ausgetauscht werden können. In Übereinstimmung damit beträgt die berechnete Energetik für die Bildung von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ in der Gasphase $\Delta_R G^\circ/\Delta_R H^\circ = -59/+26 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPP//B3LYP-(D3BJ)/def2-TZVPP Niveau. Daher wurde $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ **1a** durch Zugabe eines Überschusses an Benzol zu einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4][\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ in 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol (4FB) und langsames Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck hergestellt [Gl. (1)]. Mittels Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine 4FB/Benzol Lösung wurden gelbe Kristalle von **1a** erhalten (kristalline Ausbeute: 61 %). Für die saubere Synthese von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+$ und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ ist die Verwendung des stabilen und sehr schwach koordinierenden Anions $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]^-$ ^[33] essenziell. Zwar ist die Synthese des entsprechenden $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ Salzes (**1b**) auch mit dem weniger stabilen $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ ^[34] Anion möglich, jedoch kann hierbei immer eine anteilige Zersetzung des Anions beobachtet werden (Hintergrundinformationen Kapitel 4.2). In einem Fall wurden hierbei orangene Kristalle des Zersetzungsproduktes $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Ni}_2(\text{OR}^F)_2\{\text{F}_2\text{Al}(\text{OR}^F)_2\}\{\text{FAl}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ **1c** erhalten. Mit dem starken, synergistischen $\text{Ag}^+/0.5 \text{ I}_2$ System,^[35,36] welches bereits für die Synthese der Carbonyl-Radikalkationen $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+$ ^[32] und $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ (M = Mo, W)^[37] notwendig war, wurde **1a** in 4FB zum Dikation $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]_2$ **2** oxidiert [Gl. (2)].



Gelbe Kristalle von **2** wurden mittels Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung erhalten (kristalline Ausbeute: 40 %). Obwohl **2** auch durch Oxidation von **1a** mit Ag^+ ohne den Zusatz von I_2 erhalten werden kann, entsteht hierbei eine beträchtliche Menge an $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ **3** als Nebenprodukt. Durch Zugabe von Benzol zu $\text{Ag}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^F)_3\}_2]$ in 4FB wurde **3** auch gezielt hergestellt und als Referenz für die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments von **1a** und **2** in Lösung verwendet. **1a**, **2** und **3** wurden mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR/EPR, IR und Raman-Spektroskopie charakterisiert und die Bulkreinheit mittels Pulver-XRD bestätigt (Hintergrundinformationen). Alle erhaltenen Verbindungen sind empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, aber bei Raumtemperatur für mehrere Tage ohne merkbare Zersetzung stabil.

Die Kristallstruktur des Kations in **1a** ist in Abbildung 1a gezeigt.^[38] Das Nickelatom in **1a** ist bemerkenswert unsymmetrisch von den beiden Benzol-Liganden koordiniert. Die drei kurzen Ni–C Bindungslängen des η^3 -gebundenen Benzol-Liganden liegen zwischen 2.152(4) Å und 2.362(3) Å, während die anderen drei Bindungsabstände deutlich länger sind und zwischen 2.681(4) Å und 2.914(3) Å betragen. Im Gegensatz dazu sind die Ni–C Abstände des η^6 -gebundenen Benzol-Liganden deutlich ähnlicher und variieren zwischen 2.133(4) Å und 2.418(3) Å, was zu einer η^3, η^6 -slipped-Sandwich-Struktur des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kations führt. Ähnliche Strukturen wurden auch für die Kationen in **1b** und **1c** erhalten, obwohl einzelne Bindungslängen variieren können (Hintergrundinformationen Kapitel 5.1, Tabelle S3 und S4). Die Variation in den Bindungsabständen und die partielle (17 %) Fehlordnung des Nickelatoms in der Ebene zwischen den Benzolen in **1a** (Figure S14) zeigt, dass die Struktur eine gewisse Flexibilität besitzt. Die flache Potentialhyperfläche in Bezug auf die Verdrehung der Benzol-Liganden stellt auch eine Herausforderung für Geometrieoptimierungen mit DFT-Methoden dar. Abhängig vom verwendeten Funktional wurden unterschiedliche Minimumstrukturen gefunden. Mit dem B3LYP Funktional wurde von Hase et al.^[28] eine η^3, η^4 -slipped-Sandwich-Struktur erhalten, wobei auch von einer η^3, η^3 -Struktur mit B3LYP^[11,22] oder M11L^[29] berichtet wurde. Eine η^3, η^6 -Struktur wurde von Duncan et al. mit der BPW91-D2 Methode vorhergesagt und durch Vergleich mit experimentellen Gasphasen IR-Daten im C–H Bereich bestätigt.^[22,26] Um die verschiedenen Strukturen zu vergleichen haben wir *single-point*-Rechnungen auf DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPP Niveau mit den Minimumstrukturen von vier DFT-Funktionalen (BP86, B3LYP, pbeh-3c und TPSSh) durchgeführt. Als energetisch niedrigste Struktur wurde hierbei die η^3, η^6 -Struktur des TPSSh Funktional erhalten, welche auch relativ gut mit den experimentellen Bindungslängen übereinstimmt (Hintergrundinformationen Kapitel 13).

Ein zusätzlicher experimenteller Beleg für eine asymmetrische Sandwich-Struktur des freien, kryogen gekühlten $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ (g) in der Gasphase wurde durch Vergleich des gemessenen und der simulierten Kohlenstoff K-Kanten Röntgenabsorptionsspektren erhalten (Hintergrundinformationen Kapitel 7). Hierbei wurde keine Übereinstimmung

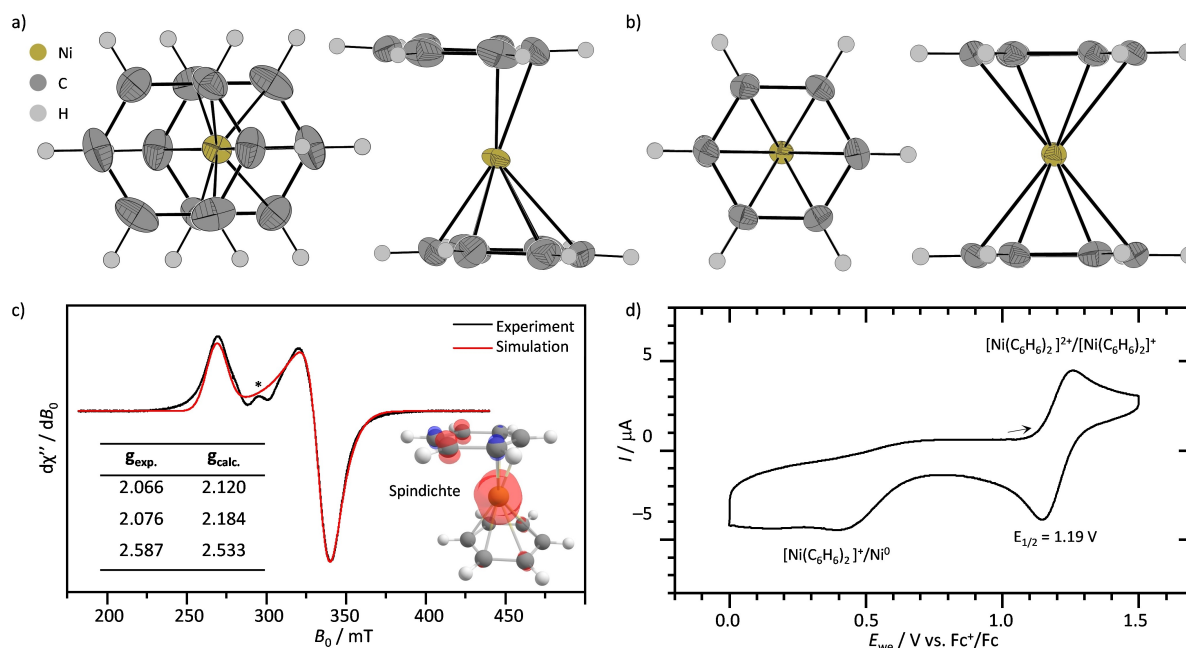


Abbildung 1. a) Ober- und Seitenansicht des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ Kations in der Kristallstruktur von **1a** ($P\bar{1}$, $R_1 = 4.9\%$, $wR_2 = 10.3\%$, Fehlordnung des Nickelatoms zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt).^[38] b) Ober- und Seitenansicht des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ Dikations in der Kristallstruktur von **2** ($P\bar{1}$, $R_1 = 4.2\%$, $wR_2 = 11.0\%$). Die Schwingungsellipsoide sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.^[38] c) Experimentelles und simuliertes X-Band cw-EPR-Spektrum von festem **1a** bei 100 K. Das Sternchen markiert ein Signal, welches möglicherweise von einer unbekannten Verunreinigung verursacht wird. Der g -Tensor wurde durch numerische Simulation des experimentellen Spektrums bestimmt und ist zusammen mit dem berechneten Wert und der berechneten Spindichte gezeigt (Grenzwert: 0.02 a.u., B3LYP/EPR-II (6-31G* für Ni)). d) Cyclovoltammogramm (100 mV s^{-1}) von **1a** (10 mM) in 4FB mit einer externen $\text{Fc}[\text{Al}(\text{OR}^f)_4]/\text{Fc}$ (10 mM) Referenzelektrode und $[\text{NBu}_4][\text{Al}(\text{OR}^f)_4]$ (100 mM) als Leitsalz (Hintergrundinformationen Kapitel 10).

mit der symmetrischen η^6, η^6 -Struktur beobachtet, jedoch zeigt der Vergleich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit einer asymmetrischen Struktur mit geringerer Haptizität.

Weiterhin wurde ein effektives magnetisches Moment in der Gasphase von $2.32 \pm 0.10 \mu_B$ für das freie Kation $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ (g) in einer kryogenen Ionenfalle mittels XMCD-Spektroskopie bestimmt (Hintergrundinformationen Kapitel 8). Das gemessene effektive magnetische Moment ist größer als der *spin-only* Erwartungswert für einen Dublett-Grundzustand von $\mu_{\text{spin}} = 1.73 \mu_B$ aufgrund des beträchtlichen Orbitalbeitrags. Eine separate Bestimmung des Spin- und Orbitalbeitrags zum magnetischen Moment von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ (g), wie es mit XMCD möglich ist,^[39] lieferte einen Orbitalbeitrag zu μ_{eff} von $0.59 \pm 0.10 \mu_B$. Der hohe Orbitalbeitrag bleibt auch bei Messung des magnetischen Moments in der kondensierten Phase bestehen. In Lösung wurde nur ein etwas geringeres effektives magnetisches Moment von **1a** in 4FB als in der Gasphase von $2.02 \pm 0.05 \mu_B$ mittels Evans NMR Methode bestimmt (Hintergrundinformationen Kapitel 9).^[40,41]

Das X-Band cw-EPR-Spektrum von festem **1a** bei 100 K (Abbildung 1c) zeigt einen rhomboedrischen g -Tensor mit $g = (2.066, 2.076, 2.587)$, welcher qualitativ mit den berechneten Werten von $g = (2.120, 2.184, 2.533)$ (@B3LYP/EPR-II (6-31G* für Ni)) übereinstimmt. Die berechnete Spindichte liegt hauptsächlich auf dem Nickelatom und nur zu einem sehr kleinen Anteil auf dem η^3 -gebundenen Benzol.

Zusätzlich zu den Schwingungsbanden im C–H Bereich, wurden zwei weitere Banden bei 1469 cm^{-1} ^[11] und 732 cm^{-1} ^[11] im Gasphasen IR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ von Duncan et al. beobachtet und der Ringschwingung (*in-plane*) und der C–H-Deformationsschwingung (*out-of-plane*) zugeordnet.^[11] Im IR-Spektrum von **1a** (Figure S39) ist nur eine Schwingungsbande des Kations bei 1463 cm^{-1} zu erkennen, während die andere Bande von einer Schwingungsbande des Anions bei 727 cm^{-1} überlagert wird. Banden im C–H Bereich wurden nicht beobachtet, was wahrscheinlich auf deren geringe Intensität zurückzuführen ist und durch DFT-Rechnungen bestätigt wird (Figure S39). Jedoch sind die C–H Schwingungsbanden im Raman-Spektrum von **1a** (Figure S40) bei 3108 cm^{-1} und 3066 cm^{-1} zusammen mit der symmetrischen Atmungsschwingung der Benzol-Liganden bei 978 cm^{-1} zu beobachten.

Das Cyclovoltammogramm von **1a** in 4FB (Figure 1d) zeigt eine irreversible Reduktion von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ zu $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^0$ bei einem kathodischen Peakpotential von 0.39 V gegen Fc^+/Fc und einen reversiblen Redoxprozess mit einem Halbstufenpotential von 1.19 V gegen Fc^+/Fc , welcher dem $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}/[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Paar zugeordnet werden kann. Das neutrale $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^0$ ist bei diesen Bedingungen bei RT nicht stabil und zersetzt sich zu elementarem Nickel, welches nach der Messung als schwarzer Feststoff auf der Platin-Arbeitslektrode beobachtet werden konnte.

Chemische Oxidation von **1a** mit dem $\text{Ag}^+/\text{0.5 I}_2$ System^[35,36] führt, wie oben beschrieben, zu dem $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ Dikation. Das Dikation besitzt 20 VE, einen Triplett-Grundzustand und ist isoelektronisch zum früher publizierten $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+.$ ^[8] Die Kristallstruktur des Dikations in **2** ist in Abbildung 1b dargestellt und zeigt eine ekliptische η^6, η^6 -Sandwich-Struktur mit Ni–C Bindungslängen in einem engen Bereich von 2.248(2) bis 2.269(2) Å.^[38] Wie beim Monokation, besitzt auch das Dikation eine sehr flache Potentialhyperfläche in Bezug auf eine Verdrehung der Benzol-Liganden auf dem B3LYP(D3BJ)/def2-TZVPP Theorieniveau und wir fanden sowohl eine ekliptische (Torsionswinkel 0°) als auch eine gestaffelte (29°) η^6, η^6 -Sandwich-Struktur als lokales Minimum mit sehr ähnlicher Energie (Hintergrundinformationen Kapitel 13).

Die Ringschwingungsmoden (*in-plane*) im IR-Spektrum von **2** bei 1466 cm^{-1} (Figure S43) und die symmetrische Atmungsschwingung der Benzol-Liganden im Raman-Spektrum bei 983 cm^{-1} (Figure S44) sind nur um $3\text{ cm}^{-1}/5\text{ cm}^{-1}$ blau-verschoben im Vergleich zu **1a**. Keine C–H Bande konnte im IR-Spektrum von **2** beobachtet werden, was wahrscheinlich auf deren geringe Intensität zurückzuführen ist und ähnlich auch beim isoelektronischen $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^+.$ ^[8] beobachtet wurde. Das effektive magnetische Moment von **2** in 4FB wurde mit Evans NMR-Methode^[40,41] bestimmt und beträgt $2.76 \pm 0.04\ \mu_B$, was gut mit dem *spin-only* Erwartungswert eines Triplett-Grundzustands von $2.83\ \mu_B$ übereinstimmt (Hintergrundinformationen Kapitel 9).

Das $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+$ Kation hat sich in Kombination mit dem stabilen $[\text{F}(\text{Al}(\text{OR}^F)_3)_2]^-$ Anion als hervorragendes Ausgangsmaterial für die Synthese neuartiger ionischer Ni^I -Verbindungen in der kondensierten Phase erwiesen. Diese Methode dürfte auch auf andere schwach gebundene Liganden übertragbar sein, die in der Ni^I -Katalyse eingesetzt werden könnten. Als ein Lehrbuchbeispiel wurde hier die Synthese des $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kations beschrieben, welches eine bemerkenswerte unsymmetrische η^3, η^6 -*slipped*-Sandwich-Struktur aufweist. Außerdem ist das 20 VE $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ Dikation durch Oxidation mit dem synergistischen $\text{Ag}^+/\text{0.5 I}_2$ System zugänglich.

Danksagung

Die Autoren danken Dr. H. Scherer und F. Bitgül für NMR-Messungen, Dr. T. Ludwig für Pulver-XRD-Messungen, Dr. B. Butschke für Hilfe bei Einkristall-XRD-Messungen und Dr. V. Radtke für Hilfe bei der Cyclovoltammetrie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert – Projektnummern 350173756 (I.K.), 417643975 (S.R.). Die Autoren danken dem Land Baden-Württemberg für die Unterstützung durch das bwHPC und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung unter der Nummer INST 40/575-1 FUGG (JUS-TUS2-Cluster). Für dieses Projekt wurde Messzeit an der Ion Trap Endstation von BESSY II, Strahlrohr UE52-PGM, betrieben vom Helmholtz-Zentrum Berlin, gewährt. Dieses Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für

Bildung und Forschung unter der Projektnummern BMBF-05K16VF1 gefördert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Aromaten-Liganden • Nickel • Übergangsmetalle • Sandwichkomplexe • Schwach Koordinierende Anionen

- [1] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10*, 665–668.
- [2] G. Pampaloni, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 402–419.
- [3] R. Choukroun, C. Lorber, L. Vendier, *Organometallics* **2007**, *26*, 3604–3606.
- [4] a) B. Morosin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 838–839; b) A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 291–294.
- [5] D. O'Hare, M. Kurmoo, R. Lewis, H. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1351–1355.
- [6] M. Benz, H. Braband, P. Schmutz, J. Halter, R. Alberto, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 165–169.
- [7] E. A. Trifonova, D. S. Perekalin, K. A. Lyssenko, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *727*, 60–63.
- [8] S. C. Meier, A. Holz, J. Kulenkampff, A. Schmidt, D. Kratzert, D. Himmel, D. Schmitz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Bülow et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9310–9314; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9454–9458.
- [9] U. Beck, W. Hummel, H. B. Büergi, A. Ludi, *Organometallics* **1987**, *6*, 20–22.
- [10] a) M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2019**, *38*, 1445–1458; b) C. Jenne, B. Wegener, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1123–1132.
- [11] T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981–10991.
- [12] C.-Y. Lin, P. P. Power, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5347–5399.
- [13] A. Bismuto, P. Finkelstein, P. Müller, B. Morandi, *Helv. Chim. Acta* **2021**, *104*, e2100182.
- [14] a) S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 276–287; b) M. T. Kieber-Emmons, C. G. Riordan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 618–625.
- [15] P. Zimmermann, C. Limberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4233–4242.
- [16] W. J. M. Blackaby, S. Sabater, R. C. Poulten, M. J. Page, A. Folli, V. Krewald, M. F. Mahon, D. M. Murphy, E. Richards, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 769–782.
- [17] S. Pfirrmann, S. Yao, B. Ziemer, R. Stösser, M. Driess, C. Limberg, *Organometallics* **2009**, *28*, 6855–6860.
- [18] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1294–1303.
- [19] a) A. Bismuto, P. Müller, P. Finkelstein, N. Trapp, G. Jeschke, B. Morandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10642–10648; b) D. E. Herbert, N. C. Lara, T. Agapie, *Chem. Eur. J.* **2013**,

- 19, 16453–16460; c) R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics* **2013**, 32, 2944–2951.
- [20] A. M. Wright, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11746–11753.
- [21] a) M. M. Schwab, D. Himmel, S. Kacprzak, D. Kratzert, V. Radtke, P. Weis, K. Ray, E.-W. Scheidt, W. Scherer, B. de Bruin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14706–14709; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 14919–14922; b) M. M. Schwab, D. Himmel, S. Kacprzak, Z. Yassine, D. Kratzert, C. Felbek, S. Weber, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3309–3317.
- [22] T. D. Jaeger, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3311–3317.
- [23] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1813–1819.
- [24] a) T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1997**, 40, 65–69; b) T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* **1999**, 18, 1430–1438; c) W. Zheng, J. M. Nilles, O. C. Thomas, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 044306.
- [25] F. Meyer, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9740–9748.
- [26] M. Castro, R. Flores, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12546–12559.
- [27] a) Ç. A. Demircan, U. Bozkaya, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 6500–6509; b) B. K. Rao, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 5234–5239; c) I. S. Youn, D. Y. Kim, N. J. Singh, S. W. Park, J. Youn, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 99–105; d) G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, M. Menon, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 350, 393–398.
- [28] B. Kerkeni, A. J. A. Aquino, M. R. Berman, W. L. Hase, *Mol. Phys.* **2019**, 117, 1392–1403.
- [29] R. Flores, M. Castro, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1125, 47–62.
- [30] H. H. Lindner, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P18–P20.
- [31] J. L. Priego, L. H. Doerrer, L. H. Rees, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **2000**, 779–780.
- [32] M. Schmitt, M. Mayländer, J. Goost, S. Richert, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 14800–14805; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 14926–14931.
- [33] A. Martens, P. Weis, M. C. Krummer, M. Kreuzer, A. Meierhöfer, S. C. Meier, J. Bohnenberger, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 7058–7068.
- [34] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13982–14024; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14178–14221.
- [35] P. J. Malinowski, D. Himmel, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9262–9266; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 9408–9412.
- [36] P. J. Malinowski, D. Himmel, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9259–9261; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 9405–9407.
- [37] J. Bohnenberger, M. Schmitt, W. Feuerstein, I. Krummenacher, B. Butschke, J. Czajka, P. J. Malinowski, F. Breher, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 3592–3603.
- [38] Die Hinterlegungsnummern 2175301 (für **1a**), 2175302 (für **1b**), 2175303 (für **1c**), 2175304 (für **2**), 2175305 (für **3**) und 2175306 (für $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_6)][\text{Al}(\text{OR}^f)_4]$) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
- [39] a) M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller et al., *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 57201; b) S. T. Akin, V. Zamudio-Bayer, K. Duanmu, G. Leistner, K. Hirsch, C. Bülow, A. Ławicki, A. Terasaki, B. von Issendorff, D. G. Truhlar et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4568–4575.
- [40] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [41] S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, 82, 169–173.

Manuskript erhalten: 5. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 5. Oktober 2022

Endgültige Fassung online: 5. Oktober 2022