

UCLA

UCLA Previously Published Works

Title

Synthesis and Characterization of Ferrocene-Chelating Heteroscorpionate Complexes of Nickel(II) and Zinc(II)

Permalink

<https://escholarship.org/uc/item/73z3t9bq>

Journal

Inorganic Chemistry, 54(4)

ISSN

0020-1669

Authors

Abubekеров, Mark
Diaconescu, Paula L

Publication Date

2015-02-16

DOI

10.1021/ic502691b

Copyright Information

This work is made available under the terms of a Creative Commons Attribution-NoDerivatives License, available at <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/>

Peer reviewed

Synthesis and Characterization of Ferrocene- chelating Heteroscorpionate Complexes of Nickel(II) and Zinc(II)

*Μαρκ Αβυβεκερωσ ανδ Παυλα Α. Διαχονεσχυ**

Δεπαρτμεντ οφ Χημιστρψ ανδ Βιοχημιστρψ, Υνιϋερσιτυ οφ Χαλιφορνια, Λοσ

Ανγελες, ΧΑ 90095

Αβστραχτ

Τηε φιρστ εξαμπλε οφ α φερροχενε-χηελατινγ ηετεροσχορπιονατε, $[\text{Li}(\text{TH}\Phi)_2][\phi\chi(\text{ΠΠη}_2)(\text{BH}[(3,5\text{-Me})_2\pi\zeta]_2)]$ ($(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{Li}(\text{TH}\Phi)_2$, $\phi\chi = 1,1'$ -φερροχενεδιψλ) ις δεσκριβεδ. Σταρτινγ φρομ α πρεϋιουσλψ ρεπορτεδ χομπουνδ, $\phi\chi\text{Br}(\text{ΠΠη}_2)$, α σεριεσ οφ φερροχενε δεριϋατιϋεσ, $\phi\chi(\text{ΠΠη}_2)(\text{B}[\text{OMe}]_2)$, $[\text{Li}(\text{OEt}_2)][\phi\chi(\text{ΠΠη}_2)(\text{BH}_3)]$, $[\text{Li}(\text{TH}\Phi)_2][\phi\chi(\text{ΠΠη}_2)(\text{BH}[(3,5\text{-Me})_2\pi\zeta]_2)]$ ($\pi\zeta = \pi\psi\text{ραζολε}$), ωασ ισολατεδ ανδ χηαραχτεριζεδ. Χομπουνδ $(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{Li}(\text{TH}\Phi)_2$ αλλοωεδ τηε σψντηεσις οφ τηε χορρεσπονδινγ νιχκελ ανδ ζινχ χομπλεξεσ, $(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{NiX}\lambda$, $(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{NiMe}$, $(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{ZnX}\lambda$, ανδ $(\phi\chi^{\text{Π,B}})\text{ZnMe}$. Αλλ χομπουνδσ ωερε χηαραχτεριζεδ βψ NMR σπεχτροσχοπψ, ωηιλε τηε ζινχ ανδ νιχκελ χομπλεξεσ ωερε αλσο χηαραχτεριζεδ βψ Ξ-ραψ

χρυσταλλογραφηψ. Τη ρεδοξ βεηαωιορ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$, $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$, $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnX\lambda$, ανδ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnMe$ ωασ στυδιεδ βψ χψχλιχ πολταμμετρψ ανδ συππορτεδ βψ ΔΦΤ χαλχυλατιονσ.

Ιντροδυχτιον

Πολψ(πψραζολψλ)βορατεσ, αλσο κνωων ασ “σχορπιονατεσ”,¹⁻³ ηαωε ωερσατιλε ελεχτρονιχ ανδ στεριχ προπερτιεσ.⁴⁻⁶ Δυε το τηε εασε οφ ιντροδυχινγ νεω συβστιτυεντισ ον τηε τηρεε χαρβον ατομοσ οφ τηε πψραζολψλ ρινγ, συχη λιγανδσ ηαωε φουνδ ωιδεσπρεαδ αππλιχατιονσ ιν χοορδινατιον χημιστρψ ανδ χαταλψσισ.^{2, 7-14} Ηωεωερ, δεσπιτε τηειρ αδωανταγεσ, πολψ(πψραζολψλ)βορατεσ λαχκ τηε ποτεντιαλ φορ ρεδοξ αχτιωιτψ. Γιωεν τηε ινχρεασινγ ιντερεστ ιν ρεδοξ αχτιωε λιγανδσ ανδ τηειρ αππλιχατιονσ ιν χαταλψσισ,¹⁵ σεωεραλ εξαμπλεσ οφ φερροχενε-συβστιτυτεδ πολψ(πψραζολψλ)βορατεσ ηαωε βεεν σψντηεσιζεδ,¹⁶⁻²¹ βυτ μεταλ χομπλεξεσ χονταινινγ χηελατινγ ωερσιονσ αρε υνκνωων; τηεσε μοτιφσ αρε παρτιχυλαρλψ ιντερεστινγ σινχε τηεψ ιμπαρτ σπεχιαλ στεριχ ανδ ελεχτρονιχ προπερτιεσ το τηε ρεσυλτινγ μεταλ χομπλεξεσ.²²⁻²⁵ Τηερεφορε, α νεω τψπε οφ α ηετεροσχορπιονατε λιγανδ, $\phi\chi^{\Pi,B}$ ($\phi\chi^{\Pi,B} = \phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)(BH[(3,5-Me)_2\pi\zeta]_2)$), $\phi\chi = 1,1'$ -φερροχενεδιψλ) ωασ δεσιγνεδ ιν ορδερ το χομβινε τηε στερεοελεχτρονιχ ωερσατιλιτψ οφ πολψ(πψραζολψλ)βορατεσ ανδ τηε ρεδοξ προπερτιεσ οφ α φερροχενε-χηελατινγ μοιετψ. Βασεδ ον τηε ιντερεστ οφ τηε Διαχονεσχυ γρουπ ιν ρεδοξ αχτιωε φερροχενε-βασεδ χηελατινγ λιγανδσ,^{23-24, 26} ωε σετ ουτ το

ινωεστιγατε της αχτιωιτψ οφ της $\phi\chi^{\text{II,B}}$ λιγανδ ιν χομβινατιον ωιτη νιχκελ φορ ποτεντιαλ υσε ιν ρεδοξ-σωιτχηαβλε χαταλψσις φορ της σψντηεσις οφ ολεφινιχ χοπολψμερς. Της ρεδοξ προπερτιες οφ $\phi\chi^{\text{II,B}}$ ωερε προβεδ βψ χηαραχτεριζινγ τωονιχκελ(II) χομπλεξες. Ιν ορδερ το προωιδε αν υναμβιγυουσ ιντερπρετατιον οφ τηειρ ρεδοξ προπερτιες, της αναλογουσ, ρεδοξ ιναχτιωε ζινχ(II) χομπλεξες ωερε αλσο πρεπαρεδ ανδ χηαραχτεριζεδ.

Εξπεριμενταλ Σεχτιον

Γενεραλ χονσιδερατιονς. Αλλ ρεαχτιονς ωερε περφορμεδ υσινγ στανδαρδ Σχηλενκ τεχνηιθουσ ορ ιν αν ΜΒραυν δρψβοξ (<1 ππμ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) υνλεσσ νοτεδ οτηερωισε. Αλλ γλασσωαρε, χαννυλαε, ανδ Χελιτε ωερε στορεδ ιν αν οωεν ατ > 425 K βεφορε βεινγ βρουγητ ιντο της δρψβοξ. Σολωεντς ωερε πυριφιεδ υσινγ α τωο-χολυμν σολιδ-στατε πυριφιχατιον σψστεμ βψ της μετηοδ οφ Γρυββς²⁷ ανδ τρανσφερρεδ το της γλοωεβοξ ωιτηουτ εξποσυρε το αιρ. NMP σολωεντς ωερε οβταινεδ φρομ Χαμβριδγε Ισοτοπε Λαβορατοριες, δεγασσεδ, ανδ στορεδ οωερ αχτιωατεδ μολεχυλαρ σιεωες πριορ το υσε. NMP σπεχτρα ωερε ρεχορδεδ ατ αμβιεντ τεμπερατυρε ον Βρυκερ Ας-300, Ας-400, Ας-500, ανδ ΔΡΞ-500 σπεχτρομετερς υνλεσσ οτηερωισε νοτεδ. Προτον ανδ χαρβον χηεμιχαλ σηιφτς αρε γιωεν ρελατιωε το ρεσιδυαλ σολωεντ πεακς. Πηοσπηορυσ ανδ βορον χηεμιχαλ σηιφτς αρε γιωεν ρελατιωε το εξτερναλ στανδαρδς, H_3PO_4 ανδ $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}\Phi_3$, ρεσπεχτιωελψ. Μαγνετιχ συσχεπιτιβιλιτψ μεασυρεμεντς ωερε περφορμεδ ιν $\text{X}_6\Delta_6$ υσινγ της Εωανς μετηοδ.²⁸⁻²⁹ $\phi\chi(\text{ΠΠη}_2)\text{Br}$ (1) ωας πρεπαρεδ υσινγ α

λιτερατυρε προχεδυρε,³⁰ ανδ, υνλεσσ οτηρωισε νοτεδ, αλλ ρεαγεντσ ωερε αχθυρεδ φρομ χομμερχιαλ σουρχεσ ανδ υσεδ ασ ρεχειωεδ. Ελεμενταλ αναλψσεσ ωερε περφορμεδ ον αν Εξετερ Αναλψτιχαλ, Ινχ. ΧΕ-440 Ελεμενταλ Αναλψζερ ωιτη τηε εξχεπτιον οφ τηε αναλψσις φορ χομπουνδ 6 τηατ ωασ χαρριεδ ουτ βψ Μιδωεστ Μιχρολαβ, ΛΛΧ, Ινδιαναπολισ, ΙΝ.

φχ(ΠΠη₂)(Β[ΟΜε]₂) (2). Χομπουνδ 1 (1.00 γ, 2.23 μμολ) ωασ διςσολωεδ ιν 100 μΛ οφ ΤΗΦ ανδ χοολεδ το -78 °Χ. ν-Βυτυλ λιτηιυμ (2.5 Μ ιν ηεξανεσ, 1.07 μΛ, 2.68 μμολ) ωασ αδδεδ δροπωισε οωερ α περιοδ οφ 10 μιν. Τηε ρεσυλτινγ ψελλω σλυρρψ ωασ στιρρεδ ατ -78 °Χ φορ 15 μιν. Τηε ρεαχτιον μιξτυρε ωασ ρεμοωεδ φρομ τηε χολδ ωελλ, ιμμεδιατελψ θυενχηεδ ωιτη Β(ΟΜε)₃ (1.27 μΛ, 11.2 μμολ), ανδ στιρρεδ φορ 1 η ατ αμβιεντ τεμπερατυρε. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε. Τηε ρεσυλτινγ ψελλω-ορανγε οιλ ωασ εξτραχτεδ ιν 15 μΛ οφ τολυενε ανδ φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε. Τολυενε ωασ ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε ανδ τηε ρεμαινινγ ορανγε οιλ ωασ ρεδιςσολωεδ ιν 8 μΛ οφ ν-πεντανε, φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε ανδ στορεδ ατ -40 °Χ οωερνιγητ το αφφορδ α βριγητ ψελλω σολιδ (0.898 γ, 91.1%). Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φρομ ν-πεντανε ατ -40 °Χ υπον προλονγεδ στανδινγ. ¹H NMP (Χ₆Δ₆, 500 ΜΗζ, 298 Κ): δ (ππμ) 3.61 (σ, 6H, -ΟΧΗ₃), 4.09 (τ, 2H, Χπ-Η), 4.23 (μ, 4H, Χπ-Η), 4.50 (τ, 2H, Χπ-Η), 7.05 (μ, 6H, μ-Πη, π-Πη), 7.49 (μ, 4H, ο-Πη). ¹³X NMP (Χ₆Δ₆, 126 ΜΗζ, 298 Κ): δ (ππμ) 52.3 (δ, -ΟΧΗ₃), 72.0 (δ, Χπ-Χ), 73.8 (σ, Χπ-Χ), 73.9 (σ, Χπ-Χ), 76.3 (σ, Χπ-Χ), 77.5 (δ, Χπ-Χ), 134.3 (δ, αροματιχ), 140.3 (δ, αροματιχ). ¹¹B NMP (Χ₆Δ₆, 161 ΜΗζ,

298 K): δ (ppm) 28.8 (βρ σ). ^{31}P NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 121 MHz, 298 K): δ (ppm) -15.53 (σ). Αναλ. Χαλχδ: $\phi\chi(\text{ΠΠ}\eta_2)(\text{B}[\text{OMe}]_2)$ ($\text{X}_{24}\text{H}_{24}\text{B}\Phi\epsilon\text{O}_2\text{Π}$) X, 65.21; H, 5.47. Φουνδ: X, 65.19; H, 5.26.

$[\text{Al}(\text{OEt}_2)] [\phi\chi(\text{ΠΠ}\eta_2)(\text{BH}_3)]$ (3). Χομπουνδ 2 (0.839 γ, 1.90 μμολ) ωασ δισσολωεδ ιν 50 μΛ οφ διετηψλ ετηερ ανδ χοολεδ το -78 °X. Λιτηιυμ αλυμινυμ ηψδριδε (0.072 γ, 1.90 μμολ) ιν 5 μΛ οφ διετηψλ ετηερ ωασ αδδεδ δροπωισε οωερ α περιοδ οφ 5 μιν. Τηε ρεαχτιον μιξτυρε ωασ στιρρεδ ατ -78 °X φορ 30 μιν φολλοωεδ βψ 1 η ατ αμβιεντ τεμπερατυρε. Τηε ρεαχτιον σολυτιον ωασ φιλτερεδ τηρουγη α γλασσ φριτ ανδ πολατιλες ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε. Τηε ρεσυλτινγ ψελλοω-ορανγε σολιδ ωασ ωασηεδ ωιτη 30 μΛ οφ ηεξανεσ, ρεδισσολωεδ ιν διετηψλ ετηερ ανδ φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε. Ρεδυχτιον ιν πολυμε οφ τηε σολυτιον ανδ στοραγε ατ -40 °X αφφορδεδ ορανγε χρψσταλλινε ματεριαλ ιν τωο χροπς (0.746 γ, 84.6%). Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλς ωερε οβταινεδ φορμ ΤΗΦ/ηεξανεσ λαψερινγ ατ -40 °X. ^1H NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) 1.92 (βρ μ, $^1\vartheta_{\text{HB}} = 75.2$ Ηζ, 3H, BH_3), 4.08 (τ, 4H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 4.29 (τ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 4.35 (τ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 7.02 (μ, 6H, $\mu\text{-Π}\eta$, $\pi\text{-Π}\eta$), 7.62 (μ, 4H, $\sigma\text{-Π}\eta$). Τηε χομπλεξ ωασ νοτ σολυβλε ενουγη ιν $\text{X}_6\Delta_6$ το οβταιν α ^{13}X NMP σπεχτρυμ. ^{11}B NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 161 MHz, 298 K): δ (ppm) -27.1 (θ, $^1\vartheta_{\text{HB}} = 75.2$ Ηζ). ^{31}P NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 121 MHz, 298 K): δ (ppm) -17.1 (σ). Αναλ. Χαλχδ: $[\phi\chi(\text{ΠΠ}\eta_2)(\text{BH}_3)]\text{Al}\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ ($\text{X}_{26}\text{H}_{31}\text{B}\Phi\epsilon\text{Al}\text{OΠ}$) X, 67.29; H, 6.73. Φουνδ: X, 66.96; H, 6.54.

[Li(THF)₂][φχ(ΠΠη₂)(BH[(3,5-Me)₂πζ]₂)] (4). Χομπουνδ 3 (0.439 γ, 0.945 μμολ) ιν 5 μΛ οφ ΤΗΦ ωασ αδδεδ το 3,5-διμετηψλπψραζολε (0.181 γ, 1.88 μμολ) ιν 15 μΛ οφ τολυνε ανδ στιρρεδ φορ 48 η ατ 50 °X. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε. Τηε ρεμαινινγ σολιδσ ωερε δισσολωεδ ιν ηεξανεσ ανδ φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε. ζολατιλεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε ανδ τηε ρεμαινινγ οιλ ρεδισσολωεδ ιν ΤΗΦ. Προλονγεδ στανδινγ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε οφ τηε ΤΗΦ σολυτιον αφφορδσ τηε προδυχτ ασ αν ορανγε σολιδ (0.653 γ, 95.7%). ¹H NMP (X₆Δ₆, 300 ΜΗζ, 298 K): δ (ππμ) 2.08 (σ, 6H, XXH₃), 2.59 (σ, 6H, XXH₃), 3.97 (τ, 2H, Xπ-H), 4.06 (τ, 2H, Xπ-H), 4.18 (τ, 2H, Xπ-H), 4.39 (τ, 2H, Xπ-H), 5.87 (σ, 2H, XH), 7.04 (μ, 6H, μ-Πη, π-Πη), 7.56 (μ, 4H, ο-Πη). ¹³X NMP (X₆Δ₆, 126 ΜΗζ, 298 K): δ (ππμ) 13.9 (σ, XXH₃), 14.1 (σ, XXH₃), 70.1 (σ, Xπ-X), 72.9 (δ, Xπ-X), 74.3 (δ, Xπ-X), 74.6 (σ, Xπ-X), 75.4 (δ, Xπ-X), 104.3 (σ, XH), 134.4 (δ, αροματιχ), 141.2 (δ, αροματιχ), 145.1 (σ, XXH₃), 147.0 (σ, XXH₃). ¹¹B NMP (X₆Δ₆, 161 ΜΗζ, 298 K): δ(ππμ) -8.2 (βρ σ). ³¹Π NMP (X₆Δ₆, 121 ΜΗζ, 298 K): δ (ππμ) -14.1 (σ). Αναλ. Χαλχδ: (φχ^{ΠΒ})Li•(THF)₂ (X₄₀H₄₉BΦεLiN₄O₂Π) X, 66.50; H, 6.84; N, 7.76. Φουνδ: X, 67.69; H, 6.62; N, 8.74.

(φχ^{ΠΒ})NiXλ (5). Το NiXλ₂(ΔME) (0.451 γ, 2.05 μμολ) ιν 20 μΛ οφ ΤΗΦ (ΤΗΦ)₂·Li[φχ(ΠΠη₂)(BH[(3,5-Me)₂πζ]₂)] (1.48 γ, 2.05 μμολ) ωασ αδδεδ δροπωισε οωερ α περιοδ οφ 10 μιν ιν 10 μΛ οφ ΤΗΦ ατ αμβιεντ τεμπερατυρε. Τηε ρεαχτιον σολυτιον ωασ στιρρεδ φορ 12 η. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε ανδ τηε προδυχτ εξτραχτεδ ιντο 100 μΛ οφ τολυνε

ανδ φίλτερεδ τηρουγη Χελίτε. Ρεδυχτιον ιν πωλύμε οφ τηε τολυενε σολυτιον το 60 μΛ αφφορδεδ βλαχκ χρψσταλλινε ματεριαλ αφτερ 24 η ατ -40 °X. Δεχαντινγ οφ τηε σολυτιον ανδ ωασηινγ οφ τηε ρεμαινινγ σολιδσ ωιτη 3 μΛ οφ ηεξανεσ ψιελδεδ τηε προδυχτ ασ βλαχκ χρψσταλλινε ματεριαλ (1.43 γ, 92.1%). Χρψσταλσ οφ 5 αλωαψσ χονταιν α μολεχυλε οφ τολυενε περ μολεχυλε οφ χομπουνδ ασ συμπορτεδ βψ NMP σπεχτροσκοπιχ δατα. Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φρομ τολυενε/ηεξανεσ λαψερινγ ατ -40 °X. ^1H NMP ($X_6\Delta_6$, 400 ΜΗζ, 298 K): δ (ππμ) -8.36 (βρ σ), -4.68 (βρ σ), 1.87 (βρ σ), 3.74 (σ), 9.93 (βρ σ), 11.45 (βρ σ), 13.53 (βρ σ), 18.64 (βρ σ). $\mu_{\text{eff}} = 3.12 \mu_B$. Αναλ. Χαλχδ: $(\phi\chi^{\Pi,B})\text{NiX}\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)$ ($\text{X}_{39}\text{H}_{41}\text{BX}\lambda\Phi\epsilon\text{N}_4\text{Ni}\Pi$) X, 61.83; H, 5.46; N, 7.40. Φουνδ: X, 61.72; H, 5.39; N, 7.32.

$(\phi\chi^{\Pi,B})\text{NiMe}$ (6). Το $(\phi\chi^{\Pi,B})\text{NiX}\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)$ (38 μγ, 0.0502 μμολ) ιν 5 μΛ οφ τολυενε ZnMe_2 (0.080 μΛ, 0.053 μμολ, 0.667 M ιν τολυενε) ωασ αδδεδ δροπωισε πια σψρινγε ατ αμβιεντ τεμπερατυρε. Τηε ρεαχτιον σολυτιον ωασ στιρρεδ φορ αν ηουρ. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοπιδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε. Τηε προδυχτ ωασ εξτραχτεδ ιντο 5 μΛ οφ ν-πεντανε ανδ φίλτερεδ τηρουγη Χελίτε. Ρεδυχτιον ιν πωλύμε το 2 μΛ ψιελδεδ τηε προδυχτ ασ ορανγε χρψσταλλινε ματεριαλ υπον στανδινγ ατ -40 °X (20.0 μγ, 61.8%). Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φρομ α 1:10 μιξτυρε οφ τολυενε/ηεξανεσ ατ -40 °X. ^1H NMP ($X_6\Delta_6$, 300 ΜΗζ, 298 K): δ (ππμ) 0.02 (δ, 3H, NiXH_3), 1.93 (βρ σ), 2.34 (σ), 2.38 (βρ σ), 4.01 (σ), 4.15 (βρ σ), 4.32 (σ), 4.63 (βρ σ), 5.39 (βρ σ), 5.69 (βρ σ), 6.80 (βρ σ), 7.61 (βρ σ). ^1H NMP ($X_6\Delta_6$, 500 ΜΗζ,

361 K): δ (ppm) -0.04 (δ , 3H, NiXH_3), 2.15 (β ρ σ, 6H, XXH_3), 2.31 (σ, 6H, XXH_3), 4.06 (β ρ σ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 4.24 (τ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 4.32 (τ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 4.34 (τ, 2H, $\text{X}\pi\text{-H}$), 5.52 (σ, 2H, XH), 6.96 (β ρ σ, 4H, $\mu\text{-Πη}$), 7.05 (μ, 2H, $\pi\text{-Πη}$), 7.30 (μ, 4H, $o\text{-Πη}$). ^{13}X NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) -5.1 (δ , NiXH_3), 13.8 (β ρ σ, XXH_3), 14.0 (β ρ σ, XXH_3), 14.6 (β ρ σ, XXH_3), 15.3 (β ρ σ, XXH_3), 69.2 (β ρ σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 69.6 (σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 70.0 (σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 70.4 (β ρ σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 70.6 (β ρ σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 72.7 (β ρ σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 72.9 (β ρ σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 73.7 (σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 73.8 (σ, $\text{X}\pi\text{-X}$), 106.9 (β ρ σ, XH), 107.3 (β ρ σ, XH), 129.4 (β ρ σ, αροματιχ), 130.4 (β ρ σ, αροματιχ), 133.3 (β ρ σ, αροματιχ), 133.6 (β ρ σ, αροματιχ), 146.2 (σ, XXH_3), 148.8 (β ρ σ, XXH_3), 149.2 (β ρ σ, XXH_3). ^{11}B NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 161 MHz, 298 K): δ (ppm) -7.8 (β ρ σ). ^{31}P NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 121 MHz, 298 K): δ (ppm) 30.33 (σ). Αναλ. Χαλχδ: $(\phi\chi^{\Pi\text{B}})\text{NiMe}$ ($\text{X}_{33}\text{H}_{36}\text{BFeN}_4\text{NiΠ}$) X, 61.45; H, 5.63; N, 8.69. Φουνδ: X, 60.54; H, 5.91; N, 8.37.

$(\phi\chi^{\Pi\text{B}})\text{ZnX}\lambda$ (7). Το $\text{ZnX}\lambda_2$ (18.5μγ, 0.136 μμολ) ιν 2 μΛ οφ ΤΗΦ 4 (98.3 μγ, 0.136 μμολ) ιν 2 μΛ οφ ΤΗΦ ωασ αδδεδ δροπωισε. Τηε ρεαχτιον σολυτιον ωασ στιρρεδ φορ ονε ηουρ. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε ανδ τηε δεσιρεδ προδυχτ ωασ εξτραχτεδ ιντο 4 μΛ οφ τολυενε ανδ φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε. Ρεδυχτιον ιν ωολυμε οφ τηε τολυενε σολυτιον το 1 μΛ ανδ λαψερινγ οφ 3 μΛ οφ ηεξανεσ αφφορδεδ ορανγε χρψσταλλινε ματεριαλ αφτερ 24 η ατ -40 °X (90.0 μγ, 86.4%). Χρψσταλσ οφ 7 αλωαψσ χονταιν α μολεχυλε οφ τολυενε περ μολεχυλε οφ χομπουνδ ασ συμπορτεδ βψ NMP δατα. Ξ- ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φορμ τολυενε ατ -40 °X. ^1H NMP ($\text{X}_6\Delta_6$,

500 MHz, 298 K): δ (ppm) 2.24 (σ, 6H, XXH_3), 2.47 (σ, 6H, XXH_3), 3.55 (θ, 2H, $X\pi-H$), 3.93 (μ, 4H, $X\pi-H$), 4.04 (μ, 2H, $X\pi-H$), 5.68 (σ, 2H, XH), 7.01 (μ, 6H, μ -Πη, π -Πη), 7.85 (μ, 4H, o -Πη). ^{13}C NMP ($X_6\Delta_6$, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 14.0 (σ, XXH_3), 14.4 (σ, XXH_3), 68.0 (δ, $X\pi-X$), 69.7 (σ, $X\pi-X$), 72.3 (δ, $X\pi-X$), 72.6 (δ, $X\pi-X$), 74.9 (σ, $X\pi-X$), 107.1 (σ, $-XH-$), 129.3 (δ, αροματιχ), 131.2 (σ, αροματιχ), 131.2 (δ, αροματιχ), 134.3 (δ, αροματιχ), 147.6 (σ, XXH_3), 150.2 (σ, XXH_3). ^{11}B NMP ($X_6\Delta_6$, 161 MHz, 298 K): δ (ppm) -9.3 (βρ σ). ^{31}P NMP ($X_6\Delta_6$, 121 MHz, 298 K): δ (ppm) -16.4 (σ). Αναλ. Χάλχδ: ($\phi\chi^{II,B}$)ZnXλ ($X_{32}H_{33}BX\lambda\Phi\epsilon N_4\Pi Zv$) X, 57.19; H, 4.95; N, 8.34. Φουνδ: X, 57.04; H, 4.54; N, 8.09.

($\phi\chi^{II,B}$)ZnMe (8). Το ($\phi\chi^{II,B}$)ZnXλ (75.5 μγ, 0.112 μμολ) ιν 5 μΛ οφ ΤΗΦ ατ -78 °X ΜεΛι (0.231 μΛ, 0.118 μμολ, 0.51 M ιν ΤΗΦ) ωασ αδδεδ δροπωισε οωερ α περιοδ οφ 1 μιν. Τηε ρεσυλτινγ ρεαχτιον μιξτυρε ωασ στιρρεδ ατ -78 °X φορ 10 μιν ανδ 1 η ατ αμβιεντ τεμπερατυρε. ζολατιλε συβστανχεσ ωερε ρεμοωεδ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε. Τηε δεσιρεδ προδυχτ ωασ εξτραχτεδ ιν 5 μΛ οφ ηεξανεσ ανδ φιλτερεδ τηρουγη Χελιτε. Ρεδυχτιον ιν ωολυμε το 2 μΛ αφφορδεδ ψελλοω χρψσταλλινε ματεριαλ υπον στανδινγ ατ -40 °X (41.0 μγ, 56.2%). Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φορομ ηεξανεσ ατ -40 °X. 1H NMP ($X_6\Delta_6$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) -0.03 (δ, 3H, $ZnXH_3$), 2.26 (σ, 6H, XXH_3), 2.35 (σ, 6H, XXH_3), 3.50 (θ, 2H, $X\pi-H$), 3.93 (τ, 2H, $X\pi-H$), 4.01 (τ, 2H, $X\pi-H$), 4.09 (μ, 2H, $X\pi-H$), 5.79 (σ, 2H, XH), 7.02 (μ, 6H, μ -Πη, π -Πη), 7.58 (μ, 4H, o -Πη). ^{13}C NMP ($X_6\Delta_6$, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) -9.5 (δ, $ZnXH_3$) 14.7 (σ, XXH_3),

14.7 (σ, XXH_3), 70.0 (σ, Xπ-X), 70.6 (δ, Xπ-X), 72.4 (δ, Xπ-X), 73.3 (δ, Xπ-X), 75.4 (σ, Xπ-X), 107.3 (σ, $-\text{XH}-$), 129.5 (δ, αροματιχ), 130.8 (σ, αροματιχ), 134.7 (δ, αροματιχ), 135.2 (δ, αροματιχ), 147.7 (σ, XXH_3), 149.8 (σ, XXH_3). ^{11}B NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 161 ΜΗζ, 298 Κ): δ (ππμ) -8.9 (βρ σ). ^{31}P NMP ($\text{X}_6\Delta_6$, 121 ΜΗζ, 298 Κ): δ (ππμ) -16.2 (σ). Αναλ. Χαλχδ: ($\text{φχ}^{\text{Π,Β}}$) ZnMe ($\text{X}_{33}\text{H}_{36}\text{BΦεN}_4\text{ΠZn}$) X, 60.82; H, 5.57; N, 8.60. Φουνδ: X, 60.75; H, 5.34; N, 8.45.

Ελεχτροχημικαλ στυδιεσ. Χψχλιχ πωλταμμετρψ στυδιεσ ωερε χαρριεδ ουτ ιν α 20 μΛ σχιντιλλατιον πιαλ ωιτη ελεχτροδεσ φιξειδ ιν ποσιτιον βψ α ρυββερ στοππερ, ιν α 0.10 Μ τετραβυτυλαμμονιυμ ηεξαφλυοροπιοσπηατε σολυτιον ιν ΤΗΦ. Α γλασψ χαρβον ωορκινγ ελεχτροδε (πλαναρ χιρχυλαρ αρεα = 0.071 χμ^2), α πλατινυμ ρεφερενχε ελεχτροδε (πλαναρ χιρχυλαρ αρεα = 0.031 χμ^2), ανδ α σιλωερ-ωιρε πσευδο-ρεφερενχε ελεχτροδε ωερε πυρχηασεδ φρομ ΧΗ Ινστρυμεντσ. Βεφορε εαχη χψχλιχ πωλταμμογραμ ωασ ρεχορδεδ, τηε ωορκινγ ανδ αυξιλιαρψ ελεχτροδεσ ωερε πολισηεδ ωιτη αν αθυεουσ συσπενσιον οφ 0.05 μμ αλυμινα ον α Μιχροχλοτη πολισηινγ παδ. Χψχλιχ πωλταμμογραμσ ωερε αχθυιρεδ ωιτη α ΧΗ Ινστρυμεντσ ΧΗΙ630Δ ποτεντιοστατ ανδ ρεχορδεδ ωιτη ΧΗ Ινστρυμεντσ σοφτωαρε (περσιον 13.04) ωιτη δατα προχεσσινγ ον Οριγιν 9.2. Αλλ ποτεντιαλσ αρε γιωεν ωιτη ρεσπεχτ το τηε φερροχενε-φερροχενιυμ χουπλε.

Ξ-ραψ χρψσταλλογραπηψ. Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ωερε οβταινεδ φρομ πωριουσ χονχεντρατεδ σολυτιονσ πλαχεδ ιν α -40 °X φρεεζερ ιν τηε γλωπε βοξ υνλεσσ οτηερωισε σπεχιφιεδ. Ινσιδε τηε γλωπε βοξ, τηε χρψσταλσ ωερε χοατεδ ωιτη οιλ (ΣΤΠ Οιλ Τρεατμεντ) ον α μιχροσχοπε σλιδε, ωηιχη ωασ βρουγητ

ουτσίδε της γλωπς βοξ. Της Ξ-ραψ δατα χολλεχτιονς ωερε χαρριεδ ουτ ον α Βρυκερ ΣΜΑΡΤ 1000 σινγλε χρψσταλ Ξ-ραψ διφφραχτομετερ υσινγ ΜοΚ_α ραδιατιον ανδ α ΣΜΑΡΤ ΑΠΕΞ ΧΧΔ δετεχτορ. Της δατα ωασ ρεδυχεδ βψ ΣΑΙΝΤΠΛΥΣ ανδ αν εμπιριχαλ αβσορπτιον χορρεχτιον ωασ αππλιεδ υσινγ της παχκαγε ΣΑΔΑΒΣ. Της στρυχτυρε ωασ σολωεδ ανδ ρεφινεδ υσινγ ΣΗΕΛΞΤΛ (Βρυκερ 1998, ΣΜΑΡΤ, ΣΑΙΝΤ, ΞΠΡΕΠ ΑΝΔ ΣΗΕΛΞΤΛ, Βρυκερ ΑΞΣ Ινχ., Μαδισον, Ωισχοσιν, ΥΣΑ). Ταβλες ωιτη ατομικ χοορδινατες ανδ εθυωαλεντ ισοτροπιχ δισπλαχεμεντ παραμετερς, ωιτη αλλ της διστανχες ανδ ανγλες ανδ ωιτη ανισοτροπιχ δισπλαχεμεντ παραμετερς αρε λιστεδ ιν της χιφ.

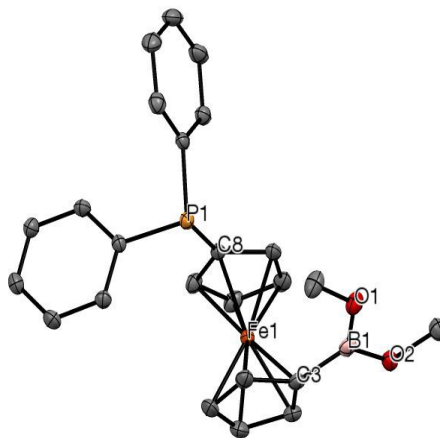
ΔΦΤ χαλχυλατιονς. Χομπυτατιοναλ στυδιες ωερε περφορμεδ ωιτη ΑΔΦ2013.01.³¹ Φορ αλλ ατομς, στανδαρδ τριπλε-ζ ΣΤΑ βασισ σετς φρομ της ΑΔΦ δαταβασε ΖΟΡΑ ΤΖΠ ωερε εμπλοψεδ ωιτη της 1σ-3π (Νι, Ζν, Φε), 1σ-2π (Σι), ανδ 1σ (Ν, Χ) ελεχτρονς τρεατεδ ασ φροζεν χορες. Της γενεραλιζεδ γραδιεντ αππροξιματιον (ΓΓΑ) ΠΩ91 ωασ υσεδ τογετηερ ωιτη της εξχηανγε ανδ χορρελατιον χορρεχτιονς τηατ αρε εμπλοψεδ βψ δεφαυλτ βψ της ΑΔΦ2013.01 προγραμ συιτε. Χαλχυλατιονς ωερε χαρριεδ ουτ υσινγ της σχαλαρ σπιν-ορβιτ ρελατιβιστικ φορμαλισμ. Χαλχυλατιονς φορ (φχ^{ΒΠ})ΝιΧλ ωερε περφορμεδ υσινγ της σπιν υνρεστριχτεδ φορμαλισμ ωιτη τωο α σπινς ιν εξχεσσ οφ β σπινς.

Ρεσυλτσ ανδ Δισχυςσιον

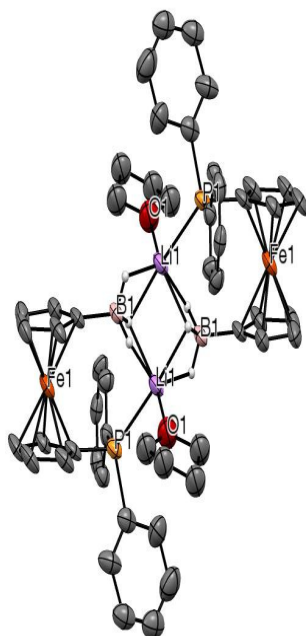
Σψντηεσις ανδ χηαραχτεριζατιον οφ φερροχενε δεριωατιωες. Της αδδιτιον οφ ονε εθυωαλεντ οφ ν-βυτυλ λιτηιυμ το φχΒρ(ΠΠη₂) ιν ΤΗΦ

φολλοωεδ βψ θυενχηινγ ωιτη αν εξχεσσ οφ $B(OMe)_3$ ρεσυλτεδ ιν τηε φορματιον
 οφ $\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)B(OMe)_2$, ωηιχη ωασ ισολατεδ ασ α ψελλοω ποωδερ ιν 91.1% ψιελδ
 φρομ ν-πεντανε ατ $-40\text{ }^\circ\text{X}$ (Σχημα 1). Τηε σολιδ-στατε μολεχυλαρ στρυχτυρε οφ
 $\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)B(OMe)_2$ ωασ δετερμινεδ υσινγ σινγλε-χρυσταλ Ξ-ραψ διφφραχτιον
 (Φιγυρε 1). Τηε χαρβον-πηοσπηορυς ($\Pi(1)-X(8)$, 1.8140(15) \oplus) ανδ χαρβον-
 βορον ($X(3)-B(1)$, 1.552(2) \oplus) διστανχεσ αρε σιμιλαρ το τηοσε ιν α ρελατεδ
 χομπουνδ, $\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)BMe_2$ ($X(1)-\Pi(1)$, 1.814(6) \oplus ; $X(6)-B(1)$, 1.565(9) \oplus).³²
 Τηε ^1H NMR σπεχτρομ ($X_6\Delta_6$, 500 MHz, 298 K) δισπλαψσ α σινγλετ ατ 3.61
 ππμ φορ τηε μετηοξψ γρουπ ιν αδδιτιον το προτον ρεσονανχε σιγναλσ ιν τηε
 εξπεχτεδ ρεγιονσ φορ τηε χψχλοπενταδιενψλ (4–5 ππμ) ανδ πηνενψλ προτονσ
 (7.28–7.4 ππμ).

Σχημα 1. Σύντησις οφ χομπουνδς 1–4.



Φιγυρε 1. Μολεχυλαρ στρυχτυρε δραωινγ οφ $\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)(B[OMe]_2)$ ωιτη τηερμαλ ελλιπσοιδς ατ 50% προβαβιλιτψ; ηψδρογεν ατομς αρε ομιττεδ φορ χλαριτψ. Σελεχτεδ διςτανχες (\oplus) ανδ ανγλες ($^\circ$): $\Pi(1)-X(8)$, 1.8140(15); $X(3)-B(1)$, 1.552(2); $X(3)-B(1)-O(1)$, 128.50(14); $O(1)-B(1)-O(2)$, 116.73(14); $X(3)-B(1)-O(2)$, 114.61(14).



Φιγυρε 2. Μολεχυλαρ στρυχυτρε δραινινγ οφ $[Li(THF)][\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)BH_3]$ ωιτη τηερμαλ ελλιπσοιδσ ατ 50% προβαβιλιτυ; μοστ ηψδρογεν ατομσ ανδ δισορδερεδ χουντερπαρτσ αρε ομιττεδ φορ χλαριτυ. Σελεχτεδ διστανχεσ (\oplus) ανδ ανγλεσ ($^\circ$): $\Pi(1)-Li(1)$, 2.640(7); $B(1)-Li(1)$, 2.426(8), 2.445(10); $B(1)-Li(1)-B(1)$, 102.0(3); $\Pi(1)-Li(1)-B(1)$, 94.4(3), 124.9(3); $B(1)-Li(1)-O(1)$, 116.7(6), 119.6(7); $O(1)-Li(1)-\Pi(1)$, 98.6(8).

Ρεαχτιον οφ $\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)(B[OMe]_2)$ ωιτη ονε εθυιωαλεντ οφ $LiAlH_4$ ιν διετηψλ ετηερ ρεσυλτεδ ιν τηε φορματιον οφ $[Li(OEt_2)][\phi\chi(\Pi\Pi\eta_2)BH_3]$, ισολατεδ ασ ορανγε χρυσταλσ φορμ διετηψλ ετηερ ατ $-40^\circ X$ ιν 84.6% ψιελδ (Σχημε 1). Τηε ρεσυλτσ οφ αν Ξ-ραψ διφφραχτιον στυδψ αρε δισπλαψεδ ιν Φιγυρε 2 αλονγ

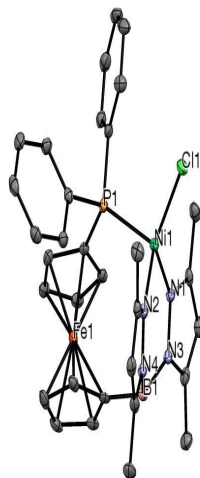
ωιτη σελεχτεδ διστανχεσ ανδ ανγλεσ. Τηε βορον-λιτηιυμ διστανχεσ, B(1)–Li(1), 2.426(8) ⊕ ανδ 2.445(10) ⊕, αρε σλιγητλψ σηορτερ ανδ τηε B(1)–Li(1)–B(1) ανγλε οφ 102.0(3)° ις σλιγητλψ λαργερ τηαν τηοσε ρεπορτεδ φορ σιμιλαρ χομπλεξεσ [ΦχBH₃]Li·(Et₂O)₂ (B(1)–Li(1), 2.511(6) ⊕; B(1)–Li(1A), 2.455(6) ⊕; B(1)–Li(1)–B(1A), 97.5(2)°) ανδ [φχ(BH₃)₂]Li·(Et₂O) (B(1)–Li(2A), 2.553(5) ⊕; B(1)–Li(2), 2.579(6) ⊕; B(1)–Li(2)–B(1A), 92.7(2)°).³³ Ιν τηε ¹H NMP σπεχτρυμ (X₆Δ₆, 300 ΜΗζ, 298 K), τηε προτονσ οφ BH₃ γιωε ρισε το α βροαδ θυαρτετ ατ 1.90 ππμ δυε το ¹¹B χουπλινγ.

Τηε ρεαχτιον οφ τωο εθυωαλεντσ οφ 3,5–διμετηψλψραζολε ωιτη [φχ(ΠΠη₂)(BH₃)]Li·(Et₂O) ιν τολυνε ατ 60 °X ρεσυλτεδ ιν τηε φορματιον οφ [Li(THΦ)₂][φχ(ΠΠη₂)(BH[(3,5–Με)₂πζ]₂)], ισολατεδ ιν θυαντιτατιωε ψιελδ ασ αν ορανγε οιλ υπον ρεμοωαλ οφ πολατιλεσ (Σχημε 1). Αττεμπτσ το γρωω Ξ–ρανυ θυαλιτψ χρψσταλσ φρομ σατυρατεδ σολυτιονσ οφ διετηψλ ετηερ, τολυνε, ανδ THΦ ωερε υνσυχχεσσφυλ. Τηε ¹H NMP σπεχτρυμ (X₆Δ₆, 300 ΜΗζ, 298 K) ις ρεμινισχεντ οφ τηοσε φορ οτηερ πολψ(3,5–διμετηψλψραζολψλ)βορατε λιγανδσ, δισπλαψινγ α σινγλετ ατ 2.08 ππμ ανδ 2.57 ππμ φορ τηε τωο σετσ οφ μετηψλ γρουπσ ανδ α σινγλετ ατ 5.86 ππμ φορ τηε προτον ατ τηε 4–ποσιτιον οφ τηε ψψραζολψλ ρινγσ.

Τηε αδδιτιον οφ [Li(THΦ)₂][φχ(ΠΠη₂)(BH[(3,5–Με)₂πζ]₂)] το (ΔΜΕ)NiXλ₂ ιν THΦ ρεσυλτεδ ιν α χολορ χηανγε οφ τηε σολυτιον φρομ ψελλοω το βλαχκ. Φολλοωινγ εωαπορατιον οφ τηε πολατιλεσ υνδερ ρεδυχεδ πρεσσυρε, εξτραχτιον

εν τολουε νε ανδ χοολινγ το -40°C λεδ το τηε ιςολατιον οφ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiXl}\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)$ ας
 βλαχκ χρψσταλς εν 92.1% ψιελδ (Σχημε 2). Τηε σολιδ-στατε μολεχυλαρ
 στρυχτυρε οφ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiXl}\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)$ ωας δετερμινεδ υςινγ σινγλε-χρψσταλ Ξ-ραψ
 διφφραχτιον (Φιγυρε 3). Τηε χοορδινατιον ενπιρονμεντ αρουνδ τηε νιχκελ χεντερ
 ηας α διστορτεδ τετραηεδραλ γεομετρψ ωιτη α τ παλυε οφ 0.83.³⁴ Τηε μεταλ-
 λιγανδ διστανχες (Π(1)-Ni(1), 2.3257(5) Å; Χλ(1)-Ni(1), 2.2142(5) Å; N(2)-
 Ni(1), 1.9560(15) Å; N(1)-Ni(1), 1.9615(15) Å) αρε σιμιλαρ το τηοσε εν
 ρελατεδ $(\text{Tp}^{\text{III,Me}})\text{NiXl}$ χομπλεξες $(\text{Tp}^{\text{III,Me}} = \text{ηψδροτρις(3-πηενψλ-5-}$
 $\text{μετηψλψραζολψλ)βορατε})$ (N(11)-Ni(1), 2.052(3) Å; N(12)-Ni(1), 2.052(2) Å;
 N(31)-Ni(1), 2.094(2) Å; Χλ(1)-Ni(1), 2.237(1) Å)³⁵ ανδ $(\text{ΠΠη}_3)_2\text{NiXl}_2$ (Ni-Π,
 2.3180(2) Å).³⁶ Τηε ^1H NMR σπεχτρομ ($\text{X}_6\Delta_6$, 400 MHz, 298 K) σηοωεδ ονλψ
 βροαδενεδ, υνιφορματιωε σιγναλς ας εξπεχτεδ φορ α παραμαγνετιχ σπεχιες.
 Τηε σολυτιον-στατε μαγνετιχ συςχεπιβιλιτυ οφ 3.12 μ_{B} ις χονςιστεντ ωιτη τωο
 υνπαιρεδ ελεχτρονς.

Σχημα 2. Σύντησις οφ νιγκελ χομπλεξος.



Φιγυρε 3. Μολεχυλαρ στρυχτυρε δραωινγ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$ ωιτη τηερμαλ ελλιπσοιδσ ατ 50% προβαβιλιτψ; ηψδρογεν ατομσ ανδ χοχρψσταλλιζεδ σολωεντ αρε ομιττεδ φορ χλαριτψ. Σελεχτεδ διστανχεσ (\oplus) ανδ ανγλεσ ($^\circ$): $\Pi(1)-Ni(1)$, 2.3257(5); $X\lambda(1)-Ni(1)$, 2.2142(5); $N(2)-Ni(1)$, 1.9560(15); $N(1)-Ni(1)$, 1.9615(15); $\Pi(1)-Ni(1)-X\lambda(1)$, 105.584(19); $\Pi(1)-Ni(1)-N(1)$, 102.58(4); $N(1)-Ni(1)-N(2)$, 95.79(6); $X\lambda(1)-Ni(1)-N(1)$, 125.36(5); $X\lambda(1)-Ni(1)-N(2)$, 117.12(5); $\Pi(1)-Ni(1)-N(2)$, 108.96(4).

Τηε αδδιτιον οφ $ZnMe_2$ το $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda \cdot (C_7H_8)$ ιν τολυνε ρεσυλτεδ ιν αν ιμμεδιατε χολορ χηανγε φορμ δεεπ πυρπλε το ορανγε. Ρεμοωαλ οφ ωολατιλεσ, εξτραχτιον ιν ν-πεντανε, ανδ χοολινγ το $-40^\circ X$ λεδ το τηε ισολατιον οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ ασ ορανγε χρψσταλσ ιν 61.8% ψιελδ (Σχημε 2). Τηε ρεσυλτσ οφ αν Ξ-ραψ διφφραχτιον στυδψ αρε δισπλασεδ ιν Φιγυρε 4 αλονγ ωιτη σελεχτεδ διστανχεσ ανδ ανγλεσ. Τηε χοορδινατιον ενωιρονμεντ αρουνδ τηε νιχκελ χεντερ ισ ιν α διστορτεδ σθυαρε πλαναρ γεομετρψ ($\tau = 0.17$). Τηε μεταλ-λιγανδ διστανχεσ ($\Pi(1)-Ni(1)$, 2.1269(5) \oplus ; $X(1)-Ni(1)$, 1.9508(17) \oplus ; $N(3)-Ni(1)$, 1.9460(14) \oplus ; $N(1)-Ni(1)$, 1.9450(15) \oplus) αρε χομπαραβλε ωιτη παλυεσ ρεπορτεδ φορ σμιλαρ χομπλεξεσ $NiX\lambda(\Pi\eta)(\Pi\Pi\eta_3)_2$ ($\Pi(1)-Ni(1)$, 2.2232(5) \oplus ; $\Pi(2)-Ni(1)$, 2.2151(5) \oplus),³⁷ $(T\pi^{\Pi\eta,Me})NiXH_2Si(XH_3)_3$ ($T\pi^{\Pi\eta,Me} =$ ηψδροτρισ(3-πηενψλ-5-μετηψλψψραζολψλ)βορατε) ($X(1)-Ni(1)$, 1.999(2) \oplus ; $N(1)-Ni(1)$, 2.041(1) \oplus ; $N(2)-Ni(1)$, 2.040(2) \oplus ; $N(3)-Ni(1)$, 2.058(2) \oplus), ανδ

$\text{TP}^{\text{II},\text{Me}}\text{NiXH}_2\text{Pi}$ (X(1)–Ni(1), 1.975(2) Å; N(1)–Ni(1), 1.912(1) Å; N(2)–Ni(1), 1.943(1) Å).³⁸ In the ^1H NMR spectrum ($\text{X}_6\Delta_6$, 300 MHz, 298 K), the proton of the methylene ligand appears as a doublet at 0.02 ppm due to the ^{31}P coupling. The rest of the signals are broadened, likely because of the poor fluxionality of the $\text{P}^{\text{II},\text{B}}$ ligand in solution at 298 K. The supposition is supported by the results of a variable temperature ^1H NMR spectroscopy study (Figure S14), which shows the gradual coalescence of sharp peaks of the resonating signals, identifying signals for $(\text{P}^{\text{II},\text{B}})\text{NiMe}$ at 361 K (Figure S15).

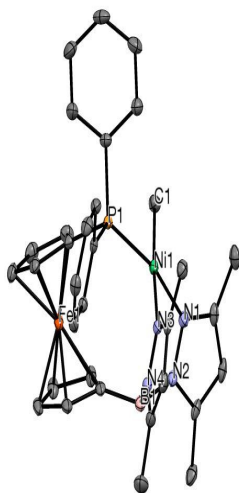
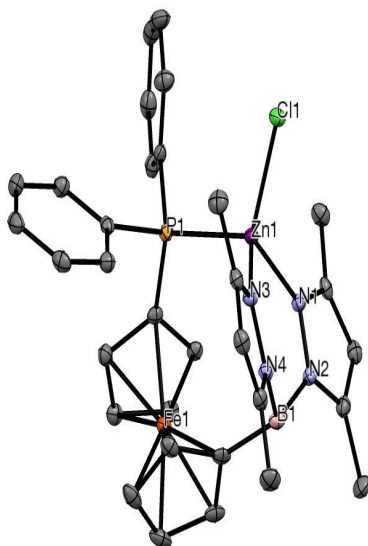


Figure 4. Molecular structure of $(\text{P}^{\text{II},\text{B}})\text{NiMe}$ with thermal ellipsoids at 50% probability; hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity. Selected distances (Å) and angles (°): P(1)–Ni(1), 2.1269(5); X(1)–

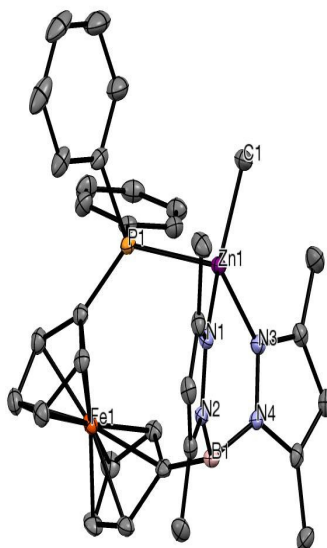
Ni(1), 1.9508(17); N(1)–Ni(1), 1.9450(15); N(3)–Ni(1), 1.9460(14); Π(1)–Ni(1)–X(1), 86.94(6); X(1)–Ni(1)–N(1) 91.51(7); Π(1)–Ni(1)–N(3), 95.21(4); N(1)–Ni(1)–N(3), 88.13(6).



Φιγυρε 5. Μολεχυλαρ στρυχτυρε δραωινγ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnX\lambda$ ωιτη τηερμαλ ελλιπσσιδσ ατ 50% προβαβιλιτψ; ηψδρογεν ανδ σολωεντ ατομσ αρε ομιττεδ φορ χλαριτψ. Σελεχτεδ διστανχεσ (⊕) ανδ ανγλεσ (°): Π(1)–Zn(1), 2.3986(5); Χλ(1)–Zn(1), 2.2293(5); N(1)–Zn(1), 1.9891(14); N(3)–Zn(1), 1.9771(14); Π(1)–Zn(1)–Χλ(1), 107.583(17); Π(1)–Zn(1)–N(1), 106.46(4); N(1)–Zn(1)–N(3), 97.98(6); Χλ(1)–Zn(1)–N(1), 118.04(4); Χλ(1)–Zn(1)–N(3), 113.28(4); Π(1)–Zn(1)–N(3), 113.31(4).

⊕) αρε χομπαραβλε ωιτη τηε παλυσ ρεπορτεδ φορ σιμιλαρ χομπλεξεσ (3,5-
 $\text{Me}_2\pi\zeta)_2\text{XΠ(Πη)}_2\text{NΠηZnEt}$ (N(2)-Zn(1), 2.1207(18) ⊕; N(4)-Zn(1), 2.1036(19)
 ⊕; X(30)-Zn(1), 1.994(2) ⊕),³⁹ (Tp^{Me_2})ZnMe (X(1)-Zn(1), 1.981(8) ⊕; N(22)-
 Zn(1), 2.056(4) ⊕; N(12)-Zn(1), 2.048(6) ⊕),⁴¹ ανδ (Πη₃Π)ZnEt(XXΠη) (X(1)-
 Zn(1), 1.976(3) ⊕; Π(1)-Zn(1), 2.5407(8) ⊕).⁴² Σιμιλαρ το ($\phi\chi^{\text{II,B}}$)NiMe, τηε
 προτονσ ον τηε μετηψλ λιγανδ αππεαρ ασ α δουβλετ ατ -0.03 ππμ ιν τηε ¹H
 NMP σπεχτρυμ (X₆Δ₆, 500 MHζ, 298 K). Ηωεωερ, τηε ρεστ οφ τηε σιγναλσ ιν
 τηε ¹H NMP σπεχτρυμ αρε σηαρπ ανδ εασιλψ δισχερναβλε.

Σχημε 3. Σψντηεσισ οφ ζινχ χομπλεξεσ.



Φιγυρε 6. Μολεχυλαρ στρυχτυρε δραωινγ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnMe$ ωιτη τηερμαλ ελλιπσοιδσ ατ 50% προβαβιλιτυ; ηψδρογεν ατομσ αρε ομιττεδ φορ χλαριτυ. Σελεχτεδ διστανχεσ (\oplus) ανδ ανγλεσ ($^{\circ}$): $\Pi(1)-Zn(1)$, 2.5519(4); $X(1)-Zn(1)$, 1.9908(17); $N(1)-Zn(1)$, 2.0234(13); $N(3)-Zn(1)$, 2.0465(13); $\Pi(1)-Zn(1)-X(1)$, 101.05(5); $\Pi(1)-Zn(1)-N(1)$, 101.28(4); $N(1)-Zn(1)-N(3)$, 92.11(5); $X(1)-Zn(1)-N(1)$, 126.95(7); $X(1)-Zn(1)-N(3)$, 121.08(7); $\Pi(1)-Zn(1)-N(3)$, 113.41(4).

Ρεδοξ βεηαωιορ οφ νιχκελ ανδ ζινχ ηετεροσχορπιονατε χομπλεξεσ. Το ινωεστιγατε τηε ρεδοξ αχτιωιτυ οφ τηε νιχκελ σψστεμσ, χψχλιχ ωολταμμετρψ (X_s) ωασ περφορμεδ ον $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$ ανδ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$. Τηε χψχλιχ ωολταμμογραμ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$ (Ταβλε 1, Φιγυρεσ Σ27-Σ31) σηοωεδ α ρεωερσιβλε ανδ α θυασι-ρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσ ατ -0.03 ς ανδ -1.58 ς ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$, ρεσπεχτιωελψ.

Χομπλεξ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ σηοωεδ αν ιρρεωερσιβλε οξιδατιον εωεντ ατ 0.18 ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$ ιν ΤΗΦ φολλοωεδ βψ α θυασι-ρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσ οφ τηε οξιδιζεδ σπεχιεσ ωιτη α ρεδοξ ποτεντιαλ οφ 0.42 ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$ (Φιγυρε 7, Ταβλε 1).

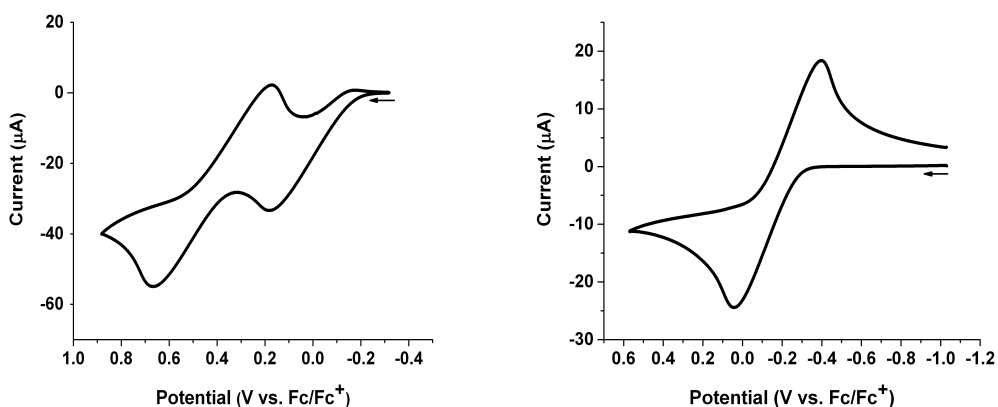
Ταβλε 1. Ρεδοξ ποτεντιαλσ φορ χομπουνδσ 5–8.

Χομπουνδ	$E_{1/2}$ (ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$)
$(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$	-0.03, -1.58
$(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$	0.18, * 0.42
$(\phi\chi^{\Pi,B})ZnX\lambda$	-0.07
$(\phi\chi^{\Pi,B})ZnMe$	-0.18

* $E_{\pi\alpha}$ (ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$).

Ρεδοξ ιναχιτιωε αναλογυεσ οφ τηε νιγκελ χομπλεξεσ, $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnX\lambda$ ανδ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnMe$, ωερε πρεπαρεδ ανδ χηαραχτεριζεδ ιν ορδερ το ασσιγν τηε $\phi\chi^{\Pi,B}$ ανδ νιγκελ(II) ρεδοξ εωεντσ υναμβιγυουσλψ. Χομπλεξ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnX\lambda$ (Φιγυρεσ Σ35–Σ37) δισπλανεδ α ρεωερσιβλε εωεντ ωιτη α ρεδοξ ποτεντιαλ οφ -0.07 ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$. Βασεδ ον τηισ ινφορματιον, τηε ρεδοξ εωεντσ ιν $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$ ατ ποτεντιαλσ οφ -0.03 ζ ανδ -1.576 ζ χαν βε αττριβυτεδ το $\Phi\epsilon(II)/\Phi\epsilon(III)$ ανδ $Ni(II)/Ni(I)$, ρεσπεχιτιωελψ (Σχηεμε 4). Χομπλεξ $(\phi\chi^{\Pi,B})ZnMe$ (Φιγυρε 7) σηοωεδ α ρεωερσιβλε εωεντ ωιτη α ρεδοξ ποτεντιαλ οφ -0.18 ζ ωσ. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$, συμπορτινγ τηε ασσιγνμεντ οφ $\Phi\epsilon(II)/\Phi\epsilon(III)$ χουπλε ασ τηε φιρστ οξιδατιον εωεντ ιν $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$. Αλτηουγη $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ μιγητ βε εξπεχτεδ το οξιδιζε ατ α λοωερ ποτεντιαλ τηαν $(\phi\chi^{\Pi,B})NiX\lambda$, τηισ ισ νοτ τηε χασε. Ουρ γρουπ ηασ οβσερωεδ σιμιλαρ ρεσυλτσ ιν τηε χασε οφ μονο(1,1'-διαμιδοφερροχενε) υρανιυμ (Iζ) χομπλεξεσ, ωηερε

ινχρεασινγ της ελεχτρον δενσιτυ ατ της υρανιυμ χεντερ διδ νοτ ψιελδ εξπεχτεδ τρενδς ιν της οξειδατιον οφ της φερροχενε λιγανδ.⁴³ Σιμιλαρλψ, Καιμ ετ. αλ. ρεπορτεδ της χηαραχτεριζατιον οφ 1,1'-βισ(διπηνψλπηοσπηινο)φερροχενε οσμιυμ(II) ανδ ρυτηενιυμ(II) χομπλεξεσ βψ χψχλιχ πολταμμετρψ; της φερροχενε λιγανδς σηοωεδ α ρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσ ατ 0.39 ζ ανδ 0.38 ζ πς. $\Phi\chi/\Phi\chi^+$, ρεσπεχτιωελψ, ωηρερασ της οξειδατιον οφ οσμιυμ(II) ανδ ρυτηενιυμ(II) οχχυρρεδ ατ ποτεντιαλς οωερ 1 ζ.⁴⁴



Φιγυρε 7. Χψχλιχ πολταμμογραμς ρεχορδεδ ωιτη α γλασσψ χαρβον ελεχτροδε ατ 100 μς/ς ιν ΤΗΦ, 0.10 Μ [TBA][ΠΦ₆] χονταινινγ 5.0 μΜ (φχ^{Π,Β})NiMe (λεφτ) ανδ (φχ^{Π,Β})ZnMe (ριγητ).

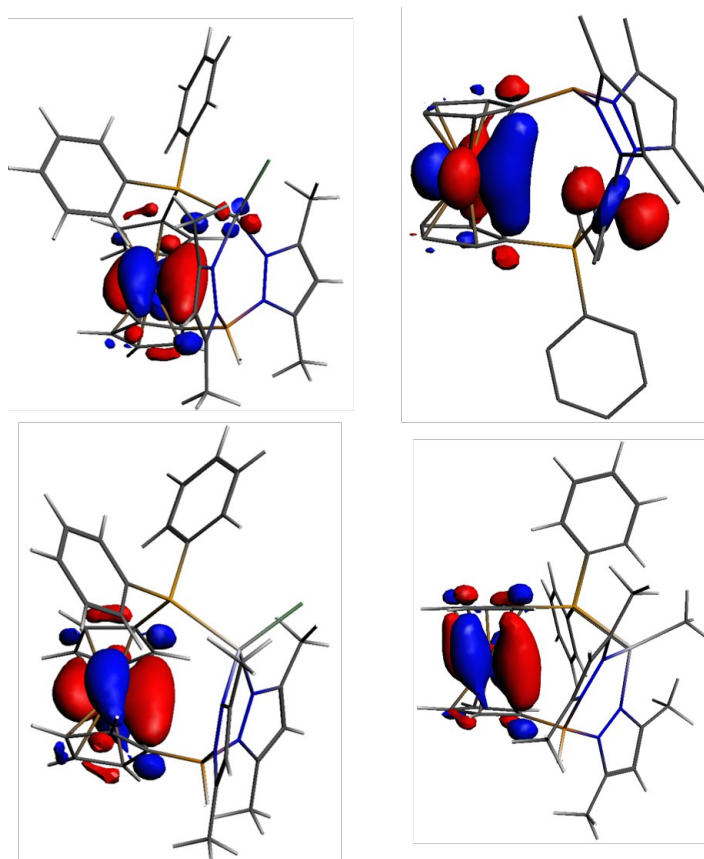
Χηεμιχαλ οξειδατιον οφ (φχ^{Π,Β})NiMe ωιτη ονε εθυιωαλεντ οφ [Φχ][ΠΦ₆] ιν ΤΗΦ ρεσυλτεδ ιν της φορματιον οφ ινσολυβλε γρεεν σολιδς ωιτη α 1:1 διςτριβυτιον οφ σταρτινγ ματεριαλ ανδ φερροχενε ρεμαινινγ ιν σολυτιον.

Ινχρεασινγ τηε νυμβερ οφ εθυιωαλεντσ οφ οξιδαντ το τωο ρεσυλτεδ ιν τηε χομπλετε χονσυμπτιον οφ σταρτινγ ματεριαλ. Αττεμπτσ το γρωω Ξ-ραψ θυαλιτψ χρψσταλσ ανδ το χηαραχτεριζε τηε γρεεν σολιδσ ωερε υνσυχχεσσφυλ δυε το τηειρ ωερψ ποορ σολυβιλιτψ ιν μοστ χομμον οργανιχ σολωεντσ.

Σχημε 4. Προποσεδ οξιδατιον πατηωαψ φορ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ $[(\phi\chi(II)Ni(II)] = (\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$.

Βασεδ ον τηε χηεμιχαλ οξιδατιον ανδ χψχλιχ ωολταμμετρψ ρεσυλτσ, τηε ποσσιβλε ιδεντιτιεσ φορ τηε οξιδατιον προδυχτσ οφ χομπλεξ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ αρε προποσεδ ιν Σχημε 4. Τηε φირστ ιρρεωερσιβλε οξιδατιον (Φιγυρε 7) χαν βε αττριβυτεδ ειτηερ το τηε φερροχενε μοιετψ ορ τηε νιχκελ χεντερ ιν χομπουνδ 6; τηε χομπαρισον ωιτη $(\phi\chi^{\Pi,B})NiXλ$ συμπορτσ τηε φირστ χασε, ωηιλε ΔΦΤ ρεσυλτσ συμπορτ βοτη ασσιγγμεντσ (σεε βελω). Ωε αλσο προποσε τηατ τηις ρεδοξ εωεντ ισ φολλωωεδ βψ τηε ηομολψτιχ χλεαωαγε οφ τηε νιχκελ-χαρβον βονδ το ψιελδ α

χατιονιχ $[\phi\chi(\text{II})\text{Ni}(\text{II})]^+$ χομπλεξ. Τηε φερροχενε βαχκβονε οφ $[\phi\chi(\text{II})\text{Ni}(\text{II})]^+$ λικελψ υνδεργοεσ α θυασι-ρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσ, αττριβυταβλε το σεχονδ εωεντ οβσερωεδ φορ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiMe}$.



Φιγυρε 8. Μολεχυλαρ ορβιταλσ: ΣΟΜΟ-1 φορ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiXl}$ (τοπ λεφτ), HOMO φορ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiMe}$ (τοπ ριγητ), HOMO φορ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{ZnXl}$ (βοττομ λεφτ), HOMO φορ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{ZnMe}$ (βοττομ ριγητ).

ΔΦΤ χαλχυλατιονσ. Ιν ορδερ το υνδερστανδ φυρτηερ τηε ρεδοξ προπερτιεσ οφ $(\phi\chi^{\text{II,B}})\text{NiMe}$, γεομετρψ οπτιμιζατιονσ οφ τηε φυλλ μολεχυλεσ ωερε χαρριεδ ουτ φορ αλλ φοур χομπουνδσ. Τηε οπτιμιζεδ στρυχτυρεσ αρε ιν γοοδ

αγρεμεντ ωιτη τηε εξπεριμενταλ δατα (Ταβλεσ Σ2, Σ3). Φρομ α θυαλιτατιωε ποιντ οφ ωιεω, τηε φροντιερ μολεχυλαρ ορβιταλσ συμπορτ τηε φινδινγσ οφ τηε ελεχτροχημικαλ στυδψ. Φορ ζινχ χομπλεξεσ, ασ εξπεχτεδ, τηε οχχυπιεδ φροντιερ μολεχυλαρ ορβιταλσ αρε φερροχενε βασεδ (Φιγυρε 8 ανδ Σ49, Σ50). Τηισ σιτυατιον χηανγεσ φορ τηε νιχκελ χομπλεξεσ: ωηιλε τηε ΣΟΜΟ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiXl$ ισ ηεαωιλψ φερροχενε βασεδ ανδ ηασ ονλψ α σμαλλ χοντριβυτιον οφ νιχκελ δ ορβιταλσ (1.5%), τηε ΗΟΜΟ οφ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiMe$ ηασ α συβσταντιαλ χοντριβυτιον φρομ νιχκελ δ ορβιταλσ (29% τοταλ χοντριβυτιον). Τηε χαλχυλατιονσ αλσο συμπορτ τηε νιχκελ(II)/(I) ρεδυχτιον οβσερωεδ φορ $(\phi\chi^{\Pi,B})NiXl$ σινχε τηε υνοχχυπιεδ φροντιερ μολεχυλαρ ορβιταλσ αρε νιχκελ βασεδ (Φιγυρε Σ47).

Χονχλυσιονσ

Χομβινινγ τηε στερεοελεχτρονιχ ωερσατιλιτψ οφ πολψ(πψραζολψλ)βορατεσ ανδ τηε ρεδοξ αχτιωιτψ οφ φερροχενε ρεσυλτεδ ιν τηε φορματιον οφ α νεω τψπε οφ α ρεδοξ αχτιωε ηετεροσχορπιονατε χομπουνδ, $(\phi\chi^{\Pi,B})Li(TH\Phi)_2$, ανδ τηε χορρεσπονδινγ νιχκελ ανδ ζινχ χομπλεξεσ. Τηε ρεδοξ αχτιωιτψ οφ τηε νιχκελ ανδ ζινχ προδυχτσ ωασ στυδιεδ υσινγ χψχλιχ ωολταμμετρψ. Τηε νιχκελ χομπλεξεσ σηοωεδ α χομβινατιον οφ ρεωερσιβλε ανδ ιρρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσεσ τηατ χαν βε αττριβυτεδ το τηε ρεδοξ αχτιωε νατυρε οφ βοτη νιχκελ ανδ ιρον μεταλ χεντερσ. Ιν χοντραστ, τηε ζινχ χομπλεξεσ σηοωεδ ονλψ α σινγλε, ιρον βασεδ, ρεωερσιβλε ρεδοξ προχεσσ χονσιστεντ ωιτη τηε ρεδοξ

ιναχτιωε νατυρε οφ ζινχ. Τηεσε αссиγнμεντс ωερε συппοртеδ βψ ΔΦΤ χαλχυλατιον ρεσυлтс.

Σινχε βοτη τηε ελεχτροχημικαλ ανδ χημικαλ ρεαχτιωιτψ στυδιεс ινδιχατεδ τηατ (φχ^{Π,В})NiMe χουλδ νοτ βε οξιδιζεδ ιν α στραιγηтφορωαρδ μανнер, ιтс αππλιχатиον το ρεδοξ σωιτχηαβλε χαταλψсис ωαс νοт ποсσιβλε. Ηοωεωεr, α στυδψ οφ τηε φεrροχενе-βασεδ ηετεροсχοpιονατε ζινχ(II) χομπλεξεс αс ρεδοξ-σωιтχηαβле πρε-χαταλψстс ιс χυppενтлψ υндер ινωεсτιγατιον.

ΑΣΣΟΧΙΑΤΕΔ ΧΟΝΤΕΝΤ

Συппορτινγ Ινφοpματιον. Εξπεριμενταλ δεταιлс φοr χομπουνδ χηαpαχτεριζатионс анδ φυλλ χpψσταλλογpαπηιχ δεсχpιπτιонс (αс χιφ). Τηис ματεpιαл ιс αpαιλαβле φpее οφ χηαpγе ωια τηε Ιντερнет ат ηттp://пυβс.αχс.οpγ.

ΑΥΤΗΟP ΙNΦΟRΜΑΤΙΟΝ

Χοpρεсπονδινγ Αυτηοp

*εμαιл: πλδ≡χηεμ.υχλα.εδυ

ΑΧΚΝΟΩΛΕΔΓΜΕΝΤ

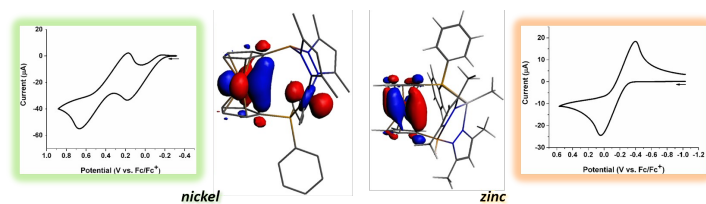
Τηис ωοrk ωαс συппοртеδ βψ ΝΣΦ, Γpανтс 0847735 анδ 1362999 το ΠΛΔ анδ ΧΗЕ-1048804 φοr NMP σπεχтpοсχοпψ. Ωε τηανк Mr. θονατηαν Βpοсμεr φοr αссισтaнχε ωιтη τηε ελεχτροχημικαλ анδ елеμενταл αναλψсис εξπεριμεнтс.

Рεφεpенχес

1. Τροφιμενκο, Σ., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **1966**, 88, 1842.
2. Τροφιμενκο, Σ., *Χημ. Ρεω.* **1993**, 93, 943.
3. Τροφιμενκο, Σ., *θ. Χημ. Εδ.* **2005**, 82, 1715.
4. Πεττιναρι, Χ.; Πεττιναρι, Ρ., *Χοορδ. Χημ. Ρεω.* **2005**, 249, 525.
5. Βιγμορε, Η. Ρ.; Λαωρενχε, Σ. Χ.; Μουντφορδ, Π.; Τρεδγετ, Χ. Σ., *Δαλτον Τρανσ.* **2005**, 635.
6. Ακιτα, Μ.; Ηικιχηι, Σ., *Βυλλ. Χημ. Σοχ. θπν.* **2002**, 75, 1657.
7. Πεττιναρι, Χ.; Μαρχηεττι, Φ.; Χερθυετέλλα, Α.; Πεττιναρι, Ρ.; Μοναρι, Μ.; Μαχ Λεοδ, Τ. Χ. Ο.; Μαρτινσ, Λ. σ. Μ. Δ. Ρ. Σ.; Πομβειρο, Α. θ. Λ., *Οργανομεταλλιχσ* **2011**, 30, 1616.
8. Χαο, Χ.; Φρασερ, Λ. Ρ.; Λοϋε, θ. Α., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **2005**, 127, 17614.
9. Φρασερ, Λ. Ρ.; Βιρδ, θ.; Ωυ, Θ.; Χαο, Χ.; Πατριχκ, Β. Ο.; Λοϋε, θ. Α., *Οργανομεταλλιχσ* **2007**, 26, 5602.
10. Μομιν, Α.; Βοννεντ, Φ.; ρισσεαυξ, Μ.; Μαρον, Λ.; Τακατσ, θ.; Φεργυσον, Μ. θ.; Λε Γοφφ, Ξ.-Φ.; Νιεφ, Φ., *Χημ. Χομμυν.* **2011**, 47, 12203.
11. Χαβαλλερο, Α.; Δεσπαγκετ-Αψουβ, Ε.; Μαρ Δ'αζ-Ρεθυεφο, Μ.; Δ'αζ-Ροδρ'γνεζ, Α.; Γονζ'λεζ-Ν'|εζ, Μ. Ε.; Μελλο, Ρ.; Μυ'οζ, Β. Κ.; Οφο, Ω.-Σ.; Ασενσιο, Γ.; Ετιεννε, Μ.; Π'ρεζ, Π. θ., *Σχιενχε* **2011**, 332, 835.
12. Λυ, Ζ.; Ωιλλιαμσ, Τ. θ., *Χημ. Χομμυν.* **2014**, 50, 5391.
13. Ηικιχηι, Σ.; Ηανανε, Κ.; Φυφιμυρα, Τ.; Οκυδα, Η.; Νακαζαωα, θ.; Οηζυ, Ψ.; Κοβαψασηι, Χ.; Ακιτα, Μ., *Δαλτον Τρανσ.* **2013**, 42, 3346.
14. Διασ, Η. ς. Ρ.; Λοϋελψ, Χ. θ., *Χημ. Ρεω.* **2008**, 108, 3223.
15. Λυχα, Ο. Ρ.; Χραβτρεε, Ρ. Η., *Χημ. Σοχ. Ρεω.* **2013**, 42, 1440.
16. Φαβριζι δε Βιανι, Φ.; θTMκλε, Φ.; Σπιεγλερ, Μ.; Ωαγνερ, Μ.; Ζανέλλο, Π., *Ινοργ. Χημ.* **1997**, 36, 2103.
17. Γυο, Σ.; Πετερσ, Φ.; Φαβριζι δε Βιανι, Φ.; Βατσ, θ. Ω.; Ηερδτωεχκ, Ε.; Ζανέλλο, Π.; Ωαγνερ, Μ., *Ινοργ. Χημ.* **2001**, 40, 4928.
18. Σιριαννι, Ε. Ρ.; Ψαπ, Γ. Π. Α.; Τηεοπολδ, Κ. Η., *Ινοργ. Χημ.* **2014**, 53, 9424.
19. Ιλκηεχηι, Α. Η.; Βολτε, Μ.; Λερνερ, Η.-Ω.; Ωαγνερ, Μ., *θ. Οργανομετ. Χημ.* **2005**, 690, 1971.
20. Ηερδτωεχκ, Ε.; Πετερσ, Φ.; Σχηερερ, Ω.; Ωαγνερ, Μ., *Πολψηεδρον* **1998**, 17, 1149.
21. θTMκλε, Φ.; Πολβορν, Κ.; Ωαγνερ, Μ., *Χημ. Βερ.* **1996**, 129, 603.
22. Λορκοϋιχ, Ι. Μ.; Δυφφ, Ρ. Ρ.; Ωριγητον, Μ. Σ., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **1995**, 117, 3617.
23. Ωανγ, Ξ.; Τηεϋενον, Α.; Βροσμερ, θ. Λ.; Ψυ, Ι.; Κηαν, Σ. Ι.; Μεηρκηοδαϋανδι, Π.; Διαχονεσχυ, Π. Λ., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **2014**, 136, 11264.
24. Βροδεριχκ, Ε. Μ.; Γυο, Ν.; ςογελ, Χ. Σ.; Ξυ, Χ.; Συττερ, θ.; Μιλλερ, θ. Τ.; Μεψερ, Κ.; Μεηρκηοδαϋανδι, Π.; Διαχονεσχυ, Π. Λ., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **2011**, 133, 9278.
25. Διαχονεσχυ, Π. Λ., *Χομμεντσ Ινοργ. Χημ.* **2010**, 31, 196.

26. Βροδερχικ, Ε. Μ.; Γυο, Ν.; Ωυ, Τ.; ζογελ, Χ. Σ.; Ξυ, Χ.; Συττερ, θ.; Μίλλερ, θ. Τ.; Μεφερ, Κ.; Χαντατ, Τ.; Διαχονεσχυ, Π. Α., *Χημ. Χομμυν.* **2011**, *47*, 9897.
27. Πανγβορν, Α. Β.; Γιαρδελλο, Μ. Α.; Γρυββς, Ρ. Η.; Ροσεν, Ρ. Κ.; Τιμμερς, Φ. θ., *Οργανομεταλλιχς* **1996**, *15*, 1518.
28. Εωανς, Δ. Φ., *θ. Χημ. Σοχ.* **1959**, 2003.
29. Σχηνυβερε, Ε. Μ., *θ. Χημ. Εδ.* **1992**, *69*, 62.
30. Βυτλερ, Ι. Ρ.; Δαωιες, Ρ. Α., *Σψντηεσις* **1996**, *1996*, 1350.
31. ΑΔΦ2013.01; ΣΧΜ Σχιεντιφιχ Χομπυτινγ & Μοδελινγ: Τηεορετιχαλ Χημιστριψ, ζριφε Υνιωερσιτειτ, Αμστερδαμ, Τηε Νετηερλανδς.
32. Βεββινγτον, Μ. Ω. Π.; Βοντεμπς, Σ.; Βουηαδιρ, Γ.; Ηαντον, Μ. θ.; Τοοζε, Ρ. Π.; ωαν Ρενςβυργ, Η.; Βουριςσου, Δ., *Νεω θ. Χημ.* **2010**, *34*, 1556.
33. Σχηειβιτζ, Μ.; Λι, Η.; Σχηνορρ, θ.; Σ<νχηεζ Περυχηα, Α.; Βολτε, Μ.; Λερνερ, Η.-Ω.; θTMκλε, Φ.; Ωαγνερ, Μ., *θ. Αμ. Χημ. Σοχ.* **2009**, *131*, 16319.
34. Ψανγ, Α.; Ποωελλ, Δ. Ρ.; Ηουσερ, Ρ. Π., *Δαλτον Τρανς.* **2007**, 955.
35. Υεηαρα, Κ.; Ηικιχηι, Σ.; Ακιτα, Μ., *θ. Χημ. Σοχ., Δαλτον Τρανς.* **2002**, 3529.
36. Βραμμερ, Α.; Στεωενς, Ε. Δ., *Αχτα Χρψστ. Χ* **1989**, *45*, 400.
37. Ζελλερ, Α.; Ηερδτωεχκ, Ε.; Στρασσνερ, Τ., *Ευρ. θ. Ινοργ. Χημ.* **2003**, *2003*, 1802.
38. Αβυβεκεροω, Μ.; Γιανετι, Τ. Α.; Κυνισηιτα, Α.; Αρνολδ, θ., *Δαλτον Τρανς.* **2013**, *42*, 10525.
39. Μου, Ζ.; Λιυ, Β.; Ωανγ, Μ.; Ξιε, Η.; Λι, Π.; Λι, Α.; Λι, Σ.; Χυι, Δ., *Χημ. Χομμυν.* **2014**, *50*, 11411.
40. Κλιτζκε, θ. Σ.; Ροισνελ, Τ.; Χαρπεντιερ, θ.-Φ.; Χασαγρανδε θρ, Ο. Α., *Ινοργ. Χημ. Αχτα* **2009**, *362*, 4585.
41. Λοονεψ, Α.; Ηαν, Ρ.; Γορρελλ, Ι. Β.; Χορνεβιςε, Μ.; Ψοον, Κ.; Παρκιν, Γ.; Ρηεινγολδ, Α. Α., *Οργανομεταλλιχς* **1995**, *14*, 274.
42. Ωιλσον, Ε. Ε.; Ολιωερ, Α. Γ.; Ηυγηες, Ρ. Π.; Ασηφελδ, Β. Α., *Οργανομεταλλιχς* **2011**, *30*, 5214.
43. Δυηοωις, Σ.; Ορια, θ. ζ.; Οδοη, Σ. Ο.; Σχηρεχκενβαχη, Γ.; Βατιστα, Ε. Ρ.; Διαχονεσχυ, Π. Α., *Οργανομεταλλιχς* **2013**, *32*, 6012.
44. Καιμ, Ω.; Σιζτ, Τ.; Ωεβερ, Μ.; Φιεδλερ, θ., *θ. Οργανομετ. Χημ.* **2001**, *637-639*, 167.

TOC graphic



Νιχκελ ανδ ζινχ χομπλεξες συμπορτεδ βψ α φερροχενε-χηελατινγ ηετεροσχορπιονατε ωερε σπντηεσιζεδ ανδ χηαραχτεριζεδ. Τηε ρεδοξ βεηαπιορ οφ τηεσε χομπουνδς ωας στυδιεδ υσινγ χψχλιχ πολλαμμετρψ ανδ συμπορτεδ βψ ΔΦΤ χαλχυλατιονς.