

Der erste stabile Metallkomplex mit Hydrid- und Carbonyl-Brücke ohne weitere Brücken- und π -Akzeptorliganden

[(TMEDA)Ni(μ -H, μ -CO)Ni(TMEDA)]X (TMEDA: N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, X = Monoanion der *cis*-Cyclohex-4-en oder Cyclohexan-dicarbonsäure)

The First Stable Metal Complex with Hydrid- and Carbonyl Bridges without Supporting Bridging and π -Acceptor Ligands

[(TMEDA)Ni(μ -H, μ -CO)Ni(TMEDA)]X (TMEDA: N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, X = Mono-anions of *cis*-Cyclohex-4-ene or Cyclohexanedicarboxylic Acid)

Christine Storch, Reinald Fischer, Dirk Walther*

Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena

Rhett Kempe

Max-Planck-Arbeitsgruppe „Homogene Katalyse“ an der Universität, D-18055 Rostock

Z. Naturforsch. **50b**, 816–820 (1995); eingegangen am 28. Oktober 1994

Nickel(I), Hydrid, Carbonyl, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, X-Ray Spectra

The complex [(TMEDA)Ni(μ -H, μ -CO)Ni(TMEDA)]X **1a** (TMEDA: N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, X: Monoanions of *cis*-cyclohex-4-ene- or cyclohexanedicarboxylic acid) could be isolated as the product of a stepwise reaction in THF solution of Ni(COD)₂, TMEDA and *cis*-cyclohex-4-ene-dicarboxylic-anhydride in the presence of a small amount of water. Similar results are obtained with cyclohexanedicarboxylic-anhydride. NMR- and IR-spectroscopic measurements and the single crystal X-Ray diffraction analysis of **1a** have established the structure: Both a hydride- and a carbonyl bridge are linking two (TMEDA)Ni fragments in the cationic part. The Ni(I) centers are connected by a Ni–Ni-bond. The compounds are the first (TMEDA)Ni(I) complexes and the first binuclear hydrido-carbonyl-complexes which are stable without further bridging and π -acceptor ligands. They contain hydrido and protic hydrogen in the same compound.

Einleitung

Hydrido-carbonyl-Metallkomplexe sind interessante Modellverbindungen für heterogen-katalytische CO-Hydrierungen an Metalloberflächen, wenn die beiden Substrate CO und H an mehr als an ein Metallzentrum koordinieren.

Derartige Verbindungen sind z. B. als binucleare Komplexe mit verschiedenen Metallen bekannt, doch benötigen diese zu ihrer Stabilisierung in der Regel zwei verbrückende π -Akzeptorliganden Ph₂P–CH₂–PPh₂ (L) [1]. Lediglich Palladium(I)- und Platin(I)-Verbindungen sind auch ohne solche Brückenliganden isolierbar, sie enthalten aber zu-

sätzlich ein- oder zweizählige Phosphine als stabilisierende π -Akzeptorliganden [2].

Obwohl Nickel als Katalysatormetall besonders wichtig ist – CO kann z. B. zu Methan hydriert werden –, sind Nickelhydrido-carbonyl-Komplexe ohne zusätzliche Brückenliganden (L) bislang unbekannt. Lediglich die diamagnetische Komplexverbindung mit zwei Phosphon-Brückenliganden [(OC)Ni(μ -L)₂(μ -CO)(μ -H)Ni(CO)]⁺PF₆[–] wurde beschrieben und NMR-spektroskopisch charakterisiert [3].

Wir berichten hier über die Verbindungen **1a**, **1b**, **2b**, die eine Reihe von ungewöhnlichen Merkmalen aufweisen: Es sind nicht nur die ersten Nickelhydrido-carbonyl-Komplexe ohne verbrückende zusätzliche Liganden, die ansonsten zur Stabilisierung benötigt werden, sondern auch die er-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Walther.

sten Nickel(I)-Komplexe mit den Liganden TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin), der ein reiner Donorligand ist. Schließlich ist auch die gleichzeitige Anwesenheit von hydridischem und protischem Wasserstoff im Komplex bemerkenswert.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem 200-MHz-Spektrometer AC 200 (Bruker) aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Spektrometer 2000-FT-IR (Perkin-Elmer), GC/MS-Messungen an einem Gerät SSQ 710 (Finnigan MAT).

Die Röntgenstrukturanalyse von **1a** erfolgte mit Kristallen, die unter Argon in eine Glaskapillare eingeklebt und eingeschmolzen wurde. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELX-86) gelöst [4a] und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren an F² (SHELXL-93) verfeinert [4b].

Die Lagen der Wasserstoffatome Hn1, H03 und H04 wurden in der Differenz-Fourier-Analyse gefunden und anschließend verfeinert, wobei die Abstände O3–H03 und O4–H04 festgehalten wurden. Die übrigen Wasserstoffatomlagen wurden berechnet.

Tab. I enthält kristallographische Daten, Tab. II Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1a**.

Formel	C ₂₁ H ₄₂ N ₄ Ni ₂ O ₅
Mr [g/mol]	548,01
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 11,872(1) <i>b</i> = 26,268(2) <i>c</i> = 16,737(2) 5219,5(9)
Volumen [Å ³]	8
Dichte [g/cm ³]	1,395
Kristall	rote Prismen
Kristalldimension [mm]	0,3 × 0,2 × 0,1
Temperatur [K]	293(2)
Diffraktometer MoK _α	Stoe STADI 4
Scan-Technik	θ/2θ
θ-Bereich [°]	1,55–22,54
Reflexe gemessen	3423
Reflexe unabhängig	3416 [<i>R</i> (int) = 0,0167]
Reflexe beobachtet	1954 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,492
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>wR</i> 2 = 0,098
Restelek. [e Å ³]	0,313

Tab. II. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²×10³) von **1a**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}
Ni(1)	1068(1)	1252(1)	1561(1)	43(1)
Ni(2)	2265(1)	1318(1)	380(1)	45(1)
N(1)	2900(4)	730(2)	– 281(3)	46(1)
N(2)	3067(4)	1788(2)	– 372(3)	55(1)
N(3)	662(4)	596(2)	2137(3)	47(1)
N(4)	176(4)	1623(2)	2384(3)	50(1)
O(1)	1422(4)	2241(2)	975(3)	96(2)
O(2)	2807(4)	3822(2)	– 958(2)	89(2)
O(3)	1430(4)	4083(2)	– 210(3)	81(2)
O(4)	1296(5)	4336(2)	1189(3)	83(2)
O(5)	1834(4)	4035(2)	2340(3)	102(2)
C(1)	1544(5)	1793(2)	986(4)	58(2)
C(2)	3762(5)	457(2)	176(4)	78(2)
C(3)	2046(5)	353(2)	– 537(4)	77(2)
C(4)	3381(7)	968(3)	– 1002(4)	80(2)
C(5)	3853(7)	1454(3)	– 837(4)	97(3)
C(6)	3793(6)	2163(3)	36(4)	85(2)
C(7)	2283(6)	2055(3)	– 877(4)	94(3)
C(8)	1628(6)	260(3)	2342(5)	93(3)
C(9)	– 113(5)	301(2)	1632(4)	68(2)
C(10)	117(7)	744(3)	2884(4)	94(3)
C(11)	– 477(7)	1211(3)	2798(4)	99(3)
C(12)	947(6)	1902(3)	2923(4)	90(3)
C(13)	– 650(5)	1987(2)	2061(4)	71(2)
C(14)	1789(5)	4004(3)	1624(4)	65(2)
C(15)	2277(5)	3539(2)	1186(3)	56(2)
C(16)	3020(6)	3214(3)	1734(4)	78(2)
C(17)	4150(6)	3446(3)	1846(4)	70(2)
C(18)	4549(5)	3798(3)	1392(4)	75(2)
C(19)	3958(5)	4003(2)	659(3)	59(2)
C(20)	2977(5)	3661(2)	431(3)	47(2)
C(21)	2367(6)	3865(2)	– 312(4)	53(2)

Äquivalente isotrope U_{eq} sind zu berechnen als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Synthese von **1a**

0,61 g (4 mmol) *cis*-Cyclohex-4-en-1,2-dicarbon-säureanhydrid werden in 10 ml THF gelöst und mit 36 µl (2 mmol) Wasser versetzt. Nach einstündigem Schütteln wird die Lösung zu einer Suspension von 1,65 g (6 mmol) Ni(COD)₂ in 15 ml THF und 15 ml TMEDA gegeben. Nach Filtration über Kieselgur und vierstündigem Rühren wird die rotbraune Lösung 1–2 d auf 0 °C gekühlt. Die angefallenen roten Kristalle sollten unverzüglich filtriert werden, um Verunreinigungen durch die Kristallisation der außerdem noch gebildeten grün gefärbten Nickelacyclen (Abb. 1) zu vermeiden. Ausbeute 220 mg (20%).

Analyse für C₂₁H₄₂N₄O₅Ni₂ (548,0)

Gef. Ni 21,03%,

Ber. Ni 21,43%.

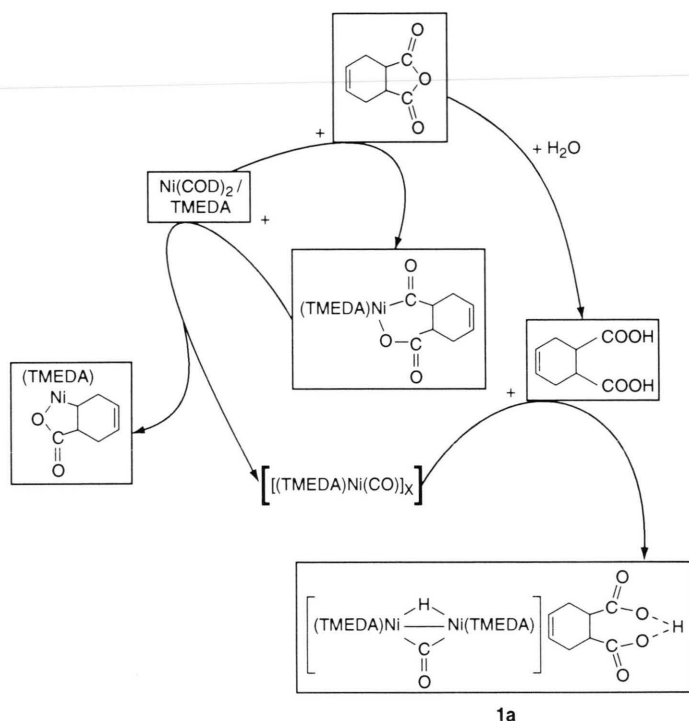


Abb. 1. Metallorganische Reaktionswege zur Bildung der Verbindung **1a** (analog werden **1b** und **2** gebildet). Der Acyl-carboxylato-Komplex und das Nickelalacton sind isolierbar und strukturell charakterisiert [5].

IR (Nujol, cm^{-1}): 1727 (ν_{CO} -Brücke), 1567 (ν_{COO}), 3432 (ν_{OH}). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ DMF, 20 °C, HMDS) 2,7–2,1 (m, 38H, CH_3 , CH_2 CH-aliphat), 5,5 (s, 2H, CH=), –26,0 (s, 1H, Hydrid). (Abb. 3 zeigt das Singulett von COOH bei tiefen Temperaturen bei 20,6 (1H)).

Die Synthese von **1b** erfolgt analog **1a** unter Zugabe von 36 μl (2 mmol) D_2O anstelle von H_2O und Verlängerung der Reaktionszeit nach D_2O -Zugabe auf 12 d).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ DMF, 20 °C, HMDS): 2,7–2,1 (m, 38H, CH_3 , CH_2), 5,5 (s, 2H, CH=).

Synthese von **2**

Die Synthese erfolgt analog zu **1a** mit Cyclohexan-dicarbon-säureanhydrid, Ausbeute 165 mg (15%).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ DMF, 20 °C, HMDS) 2,7–1,4 (m, 42H, H-aliphat), –25,5 (s, 1H, Hydrid). Bei –20 °C zusätzlich: 20,1 (s, 1H, COOH). – IR (Nujol, cm^{-1}): 1727 (ν_{CO}), 1567 (ν_{COO}), 3423 (ν_{OH}).

Reaktionsweg zu den Zweikernkomplexen

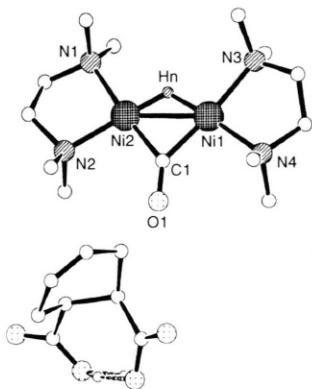
1a, **1b** und **2** bilden sich als Ergebnis einer komplizierten Abfolge typischer metallorganischer Reaktionsschritte (Abb. 1, [5]). Zunächst erfolgt die Ringöffnung des cyclischen Anhydrids am

(TMEDA)Nickel(0)-Komplexfragment (oxidative Addition). Der gebildete cyclische Acyl-carboxylato-nickel(II)-Komplex, der unter geeigneten Bedingungen isoliert werden kann, eliminiert CO unter Bildung beständiger Nickelalactone [5]. Das CO wird am Nickel(0)-Fragment $[(\text{TMEDA})\text{Ni}]$ gebunden. Die in Lösung vorhandene Dicarbonsäure wird einfach deprotoniert, und durch Aufnahme eines Protons wird „ $(\text{TMEDA})\text{NiH}$ “ gebildet, das sich mit dem $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragment zum Zweikernkomplex **1a**, **1b** oder **2** stabilisiert.

Ohne Dicarbonsäure verlaufen die ersten Schritte dieser Sequenz mit vergleichbarer Geschwindigkeit, allerdings kann kein Hydrido-Komplex isoliert werden: Das gebildete „ $[(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CO})]$ “ zersetzt sich, u. a. unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Diskussion der Kristallstruktur und der temperaturabhängigen NMR-Spektren

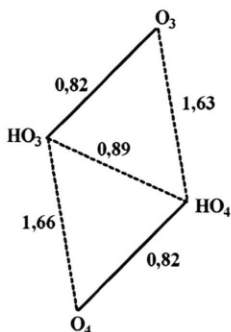
Im Kristall von **1a** liegt eine salzartige Struktur vor. Als Anion fungiert die einfach deprotonierte Cyclohexendicarbon-säure, und das Kation wird durch zwei „ $(\text{TMEDA})\text{Ni}^{+}$ “-Fragmente gebildet, die durch hydridischen Wasserstoff und CO verbrückt sind. Inter-molekulare Wechselwirkungen

Abb. 2. Molekülstruktur von Verbindung **1a**.

wurden von uns nicht beobachtet (Abb. 2). Das im Anion auftretende symmetrische Wasserstoffbrückensystem ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Der Abstand H03–H04 (0,89 Å) war für uns Hinweis auf eine Fehlordnung der Wasserstoffpositionen. Die Platzbesetzung wurde mit jeweils 50% angenommen. Neben den NMR-Untersuchungen war dies für uns ein Indiz für eine einfach deprotonierte Säure.

Die Stabilisierung des protischen Wasserstoffs in einer Wasserstoffbrückenbindung könnte ein Grund dafür sein, daß eine Rekombination des hydridischen und des protischen Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff nicht beobachtet wird.

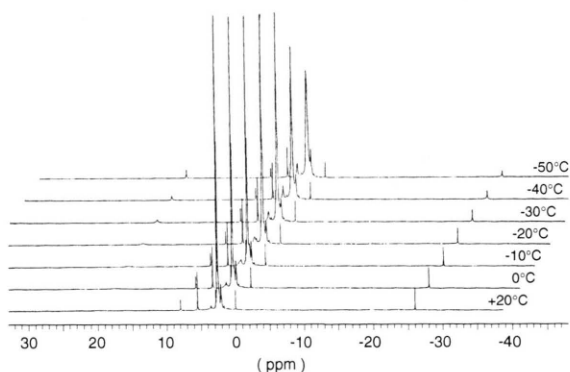
Im Kation liegt Nickel in planarer Koordinationsgeometrie vor. In dieser Koordinations Ebene liegen auch der Hydridligand und die Kohlenmonoxidbrücke. In ihr ist der CO-Abstand mit 1,186 Å [6] mit der einer Ketogruppe zu verglei-

Abb. 3. Abstände (Å) im Mono-Anion von **1a** (schematische Darstellung der fehlgeordneten Wasserstoffbrücken).Tab. III. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im Kation von **1a**.

Abstände		Winkel	
Ni(1)–C(1)	1,808(6)	C(1)–Ni(1)–Ni(2)	47,9(2)
Ni(1)–N(4)	1,992(5)	Ni(2)–Ni(1)–HNI	29(2)
Ni(1)–N(3)	2,033(5)	C(1)–Ni(2)–Ni(1)	47,5(2)
Ni(1)–Ni(2)	2,442(1)	Ni(1)–Ni(2)–HNI	31(2)
Ni(1)–HNI	1,45(5)	Ni(1)–C(1)–Ni(2)	84,6(3)
Ni(2)–C(1)	1,821(6)		
Ni(2)–N(2)	2,003(5)		
Ni(2)–N(1)	2,045(4)		
Ni(2)–HNI	1,37(5)		
O(1)–C(1)	1,186(6)		

chen. Der Ni1–Ni2-Abstand (2,442(1)) ist nur wenig kürzer als der im elementaren Nickel. Tab. III zeigt weitere ausgewählte Bindungsabstände und -winkel [7].

Das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4) zeigt bei Raumtemperatur den Hydridwasserstoff bei –25,5 ppm, während das Signal des am Monoanion der Dicarbonsäure gebundenen Protons nicht sichtbar wird, da infolge schneller Austauschprozesse eine starke Linienverbreiterung eintritt. Erst bei –10 °C beginnt das Protonensignal der COOH-Gruppe zu erscheinen, bei –50 °C ist es als Singulett der Intensität 1 ausgebildet. Erneute Erwärmung auf Raumtemperatur liefert das Ausgangsspektrum. Analog verhält sich Verbindung **2**. Die IR-Spektren von **1a** und **2** sind in bezug auf die Lagen der Valenzschwingungen für Brücken-CO und COO^- identisch. Mit $\nu_{\text{CO}} = 1727 \text{ cm}^{-1}$ liegt die Valenzschwingung in einem

Abb. 4. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **1a** in $[\text{D}_7]$ DMF. (Zwecks besserer Übersicht erfolgte bei der Darstellung der Spektren eine Parallelverschiebung. Die Lage der Protonensignale bleibt also unverändert.)

ähnlichen Bereich wie für die beschriebenen phosphinstabilisierten Hydrido-carbonyl-Komplexe des Pd(I) und Pt(I) [2].

Die Umsetzung von **1a** mit D₂O liefert erwartungsgemäß ein Gemisch aus H₂ und HD (ca. 2:1), wobei die relativ große Menge H₂ offensichtlich auf die schnellere Reaktion von (HD₂O)⁺ mit dem hydridischen Wasserstoff zurückzuführen ist. Mit dieser Umsetzung ist ein weiterer unabhängiger Beweis für die Anwesenheit eines Hydridoliganden erbracht.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247 der Universität Heidelberg), der Max-Planck-Gesellschaft (Arbeitsgruppe CO₂-Chemie der Universität Jena) und der Dr.-Otto-Röhm-Stiftung gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die großzügige Unterstützung ebenfalls recht herzlich gedankt.

-
- [1] a) B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **23**, 1290 (1984);
b) C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **23**, 240 (1984);
c) S. Schiavo, G. Bruno, F. Nicolo, P. Piraino, F. Faraone, *Organometallics* **4**, 2091 (1985);
d) C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **21**, 2119 (1982).
- [2] a) M. Portnoy, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **10**, 3960 (1991);
b) M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **13**, 600 (1994);
c) G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, R. Szostak, C. E. Strouse, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **22**, 2332 (1983);
d) A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, *Inorg. Chem.* **30**, 2005 (1991).
- [3] a) I. K. Gong, C. P. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta* **162**, 19 (1989);
b) L. Manojlovic, K. W. Muri, H. A. Mirza, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **11**, 3440 (1992).
- [4] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **46**, 467 (1990);
b) G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- [5] R. Fischer, D. Walther, R. Kempe, J. Sieler, B. Schönecker, *J. Organomet. Chem.* **447**, 131 (1993).
- [6] D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **190**, 393 (1980).
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB 21 EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.