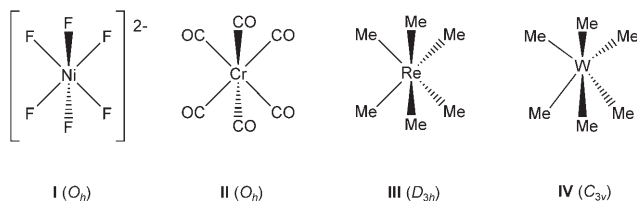


Ein homoleptischer oktaedrischer Nickel(IV)-Komplex mit sehr starken Zinn(II)- σ -Donorliganden

Simon Aldridge*

Elemente der Gruppe 10 · Koordinationschemie ·
Nickel · Stannaborate · Zinn

Homoleptische Übergangsmetallkomplexe waren maßgeblich für die Einführung grundlegender Konzepte zur elektronischen Struktur und Bindung. Da nur eine einzige Ligandenart vorliegt, bieten sich derartige hoch symmetrische Systeme als einfache Modelle zur experimentellen Überprüfung theoretischer Aussagen an. Infolge der Abgrenzung zwischen (lokalsymmetrischen) Metall-Ligand- σ - und - π -Bindungseffekten erwiesen sich oktaedrische Systeme in dieser Hinsicht als besonders interessant. Deshalb gingen aus den oktaedrischen – oder fast oktaedrischen – homoleptischen Systemen des Typs $[\text{ML}_6]^{n+}$ und $[\text{MX}_6]^{n-}$ (z. B. **I**) viele



der experimentellen Daten hervor, auf denen die spektrochemische und die nephelauxetische Reihe beruhen; $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (**II**) wird zudem häufig in Lehrbüchern herangezogen, um die 18-Elektronen-Regel zu erläutern.^[1]

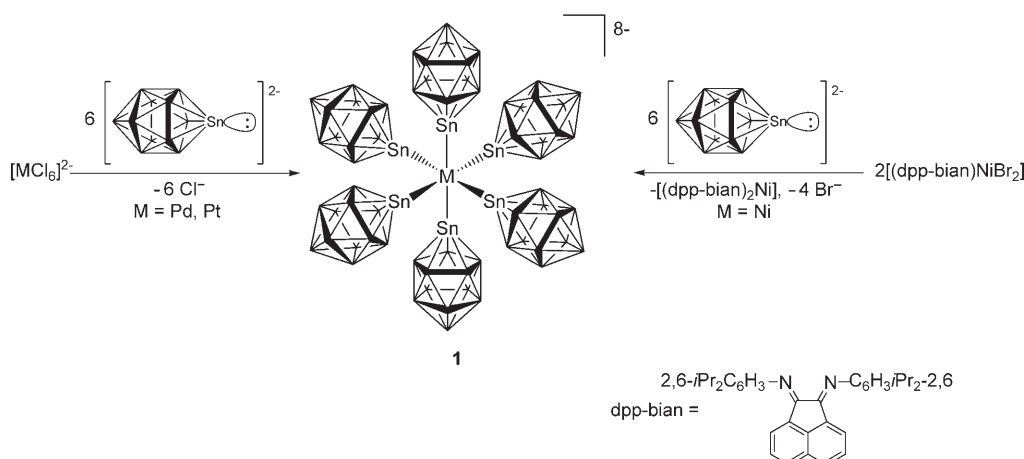
In jüngster Zeit beleuchteten Untersuchungen zur Struktur von d^0 - und d^1 -Hexamethylkomplexen wie **III** und **IV** im Festkörper und in der Gasphase das Ausmaß der geometrischen Verzerrungen in derartigen sechsfach koordinierten Spezies, und es wurde auf der Grundlage der Molekülorbitaltheorie argumentiert, wie es zu dieser Senkung der O_h - zur D_{3h} - oder C_{3v} -Symmetrie kommt.^[2] Das Studium der Koordinationschemie von Liganden, welche die schweren Gruppe-14-Elemente als Donoren enthalten, führte darüber hinaus zu einer Reihe von bahnbrechenden Modellverbindungen, darunter Mehrfachbindungssysteme und Komplexe mit ungewöhnlich hoher formaler Oxidationsstufe des Metallzentrums (zum Beispiel Pd^{VI}).^[3,4]

In dieser Hinsicht ist ein dianionischer Zinn(II)-Ligand mit einem 12-atomigen *closo*-ikosaedrischen Clustergerüst interessant. Das Dianion $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ wurde 1992 ursprünglich von Todd und Mitarbeitern in Form des $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ -Salzes isoliert^[5] und wurde kürzlich in eleganter Weise von Wesemann und Mitarbeitern zur Synthese der homoleptischen Komplexe $[\text{M}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1a**), Pd (**1b**), Pt (**1c**)) genutzt, die oktaedrisch koordinierte M^{IV} -Zentren enthalten.^[6,7] Diese homologe Reihe bot die seltene Gelegenheit, die Bindungscharakteristika von schweren Gruppe-14-Donorliganden und insbesondere die σ -Donoreigenschaften zu untersuchen, die vermutlich (zumindest teilweise) die Isolierung des ungewöhnlich stabilen Ni^{IV} -Komplexes ermöglichen.

Im Fall der Palladium- und Platinkomplexe **1b** und **1c** führte eine einfache Synthese aus den Dikaliumhexachlorometallaten und $\text{Na}_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$ zum Erfolg (Schema 1). Bei Zugabe von $[\text{Bu}_3\text{NH}]\text{Cl}$ wurde ein kristallines Produkt erhalten, das die Na^+ , K^+ - und $[\text{Bu}_3\text{NH}]^+$ -Gegenionen im Verhältnis 4:2:2 enthielt. Bei dem leichteren Homologen **1a** wurde das Fehlen von einfach zugänglichen M^{IV} -Vorstufen durch den Einsatz des Nickel(II)-Komplexes $[(\text{dpp-bian})\text{-NiBr}_2]$ umgangen, der in Analogie zu verwandten Diazabutadien-Systemen einen Zugang zu Ni^{IV} in situ ermöglicht;^[8] dabei wird außerdem die reduzierte Spezies $[(\text{dpp-bian})_2\text{Ni}]$ erzeugt. Das Salz $[\text{Bu}_3\text{NH}]_8[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]$ wurde auf diesem Weg in 64 % Ausbeute isoliert.

Die Komplexe **1a–c** sind nicht nur bemerkenswert, da sie eine vollständige homologe Reihe von oktaedrisch gebundenen Gruppe-10-Komplexen mit einem Metallzentrum in der Oxidationsstufe +IV darstellen, sondern weil sie darüber hinaus ein widerstandsfähiges, luft- und feuchtigkeitsstabiles Nickel(IV)-System liefern. Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallen und einer so großen Zahl an Zinnatomen (oder vergleichbaren Donoren) kommen sonst meistens nur in Zintl-Ionen oder in Spezies, die interstitielle Metallatome enthalten, vor.^[9] Die Struktur der Oktaanionen von **1a–c** wurde kristallographisch aufgeklärt: Ausgehend von dem in allen Fällen im Symmetriezentrum angeordneten Metallzentrum und den Sn-M-Sn-Winkeln von $89.14(1)$ – $90.96(1)$, $88.83(2)$ – $90.08(2)$ und $89.09(2)$ – $90.47(2)^\circ$ für **1a**, **1b** bzw. **1c** wurde so die oktaedrische Koordinationsgeometrie bestätigt. Übereinstimmend mit diesem Bau fanden sich die M-Sn-Bindungslängen ($2.534(1)$ – $2.548(1)$, $2.612(1)$ – $2.614(1)$ bzw. $2.616(1)$ – $2.619(1)$ Å) für alle drei Verbindungen in einem

[*] Dr. S. Aldridge
Inorganic Chemistry
University of Oxford
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-272-690
E-Mail: simon.aldridge@chem.ox.ac.uk



Schema 1. Synthese der oktaedrischen Hexakis(stannadodecaborat)-M^{IV}-Komplexe [M(SnB₁₁H₁₁)₆]⁸⁻. M = Ni (**1a**), Pd (**1b**), Pt (**1c**).

relativ schmalen Bereich. Die für **1a** gemessenen Ni-Sn-Bindungslängen sind bedeutend größer als für [CpNi(PPh₃)₃-(SnB₁₁H₁₁)]⁻ (2.412(1) Å) und [Ni(SnB₁₁H₁₁)₄]⁶⁻ (2.471(1) und 2.476(1) Å) mit dem gleichen Stannaboratliganden,^[10] sie liegen aber noch im Bereich der Summe der Kovalenzradien von Ni^{II} und Sn^{II} (ca. 2.55 Å).^[11] Bedenkt man, dass diese niedersymmetrischen Systeme ein Nickel(II)-Zentrum enthalten, **1a** aber ein Nickel(IV)-Zentrum, so sind die größeren Bindungslängen für **1a** offenbar ein Ausdruck der hochgradigen sterischen Befrachtung durch die sechs sperrigen Donorgruppen am Nickel(IV)-Zentrum (Ionenradien: Ni^{IV} 0.48 Å, Ni^{II} 0.69 Å).^[11]

NMR-Spektren von **1a-c** in Dichlormethan oder THF sollten die Zusammensetzung dieser Spezies in Lösung sicherstellen. Die Autoren schließen, dass die sechs Stannaboratliganden in Lösung koordiniert bleiben, weil sowohl in den ¹¹B{¹H}- als auch ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren Signale auftreten, die mit früheren Berichten über koordinierte Stannaboratliganden vereinbar sind – das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum zeigt *cis*- (²J = 1930 Hz für **1a**) und *trans*- (²J = 13490 Hz für **1a**) geminale Kopplungen mit ¹¹⁷Sn – und weil im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **1c** ¹⁹⁵Pt-Satelliten (¹J = 7900 Hz) beobachtet werden. Überdies fehlen jegliche Signale für den freien Liganden, und die entsprechenden Resonanzen sind in keinerlei Weise verbreitert. Passend dazu liegt die gemessene ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Verschiebung für den Nickelkomplex **1a** in Lösung (δ = -319 ppm) nahe dem Wert für die gleiche Verbindung im Festkörper (δ = -329 ppm). Das ebenfalls in THF aufgenommene ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von **1c** ist aufgrund der extremen Hochfeldverschiebung bemerkenswert (δ = -7724 ppm), die als Hinweis auf die sehr starke Elektronendonatorwirkung des dianionischen Stannaboratliganden angesehen wird. Diese Eigenschaft ist zudem aus den niedrigen Frequenzen der ν(Pt-H)-Streckschwingungen für quadratisch-planare Platin(II)-Hydrid-Spezies ersichtlich, aus denen geschlossen wurde, dass dieser Ligand einen größeren *trans*-Einfluss ausübt als CO oder [SnCl₃]⁻.^[7a]

Einen weiteren Hinweis auf die starken σ-Donoreigenschaften von [SnB₁₁H₁₁]²⁻ liefert ein bei 77 K aufgenommenes ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Spektrum von **1a**. Die gemessene Isomeriesverschiebung (δ = 1.60 mm s⁻¹) liegt zwischen jenen Wer-

ten, die bisher für Zinn(II)-Spezies wie [SnB₁₁H₁₁]²⁻ selbst und verwandte Zinn(IV)-Spezies wie [MeSnB₁₁H₁₁]⁻ ermittelt wurden,^[5,12] und belegt damit überzeugend den erheblichen Elektronendichtetransfer vom Zinnzentrum nach der Koordination an Nickel. Während die Bildung einer stabilen Nickel(IV)-Spezies wie **1a** bereits an sich als weiterer Beweis für solch starke σ-Donoreigenschaften betrachtet werden kann, ist es weiterhin aufschlussreich, dass der vierfach koordinierte Nickel(II)-Komplex [Ni(SnB₁₁H₁₁)₄]⁶⁻ (**2a**), der bei der Synthese von **1a** als Nebenprodukt in 1 % Ausbeute entsteht, quadratisch-planar gebaut ist. Die kristallographisch bestimmte, zentrosymmetrische Struktur von **2a** weist einen Winkel Sn1-Ni-Sn2 von 89.81(2)° sowie Ni-Sn-Bindungslängen von 2.471(1) und 2.476(1) Å auf, die bedeutend kleiner als in **1a** sind. Eine ähnliche Bindungsverkürzung (um ca. 2.5 %) ist im analogen Platinkomplex zu beobachten. Die Charakterisierung von **2a** vervollständigt eine zweite Reihe homoleptischer Gruppe-10-Komplexe des Stannaboratliganden ([M(SnB₁₁H₁₁)₄]⁶⁻, M = Ni, Pd, Pt).^[7f]

Zusammenfassend wurde die Synthese eines äußerst stabilen homoleptischen oktaedrischen Nickel(IV)-Komplexes mit sechs Zinn(II)-Donoren und seiner Palladium(IV)- und Platin(IV)-Analoge veröffentlicht. Im Unterschied zu altbekannten Nickel(IV)-Komplexen wie [NiF₆]²⁻ (**1**), die zu ihrer Synthese wasserfreie Oxidationsbedingungen erfordern und bei der Hydrolyse typischerweise O₂ erzeugen oder in einigen Fällen thermisch F₂ abspalten,^[13] wurde der luft- und feuchtigkeitsstabile Komplex **1a** durch die Disproportionierung einer Nickel(II)-Vorstufe synthetisiert. Die chemischen Eigenschaften von **1a** führen die sehr starken σ-Donoreigenschaften des [SnB₁₁H₁₁]²⁻-Liganden deutlich vor Augen. Wie auch bei dem ähnlichen oktaedrischen Low-spin-Dianion [NiF₆]²⁻ werden die klassischen Ligandenfeld- und Racah-Parameter, Δ und B, für den Stannaboratliganden vermutlich in Kürze nach einer gründlichen Analyse der elektronischen Spektren von [Ni(SnB₁₁H₁₁)₆]⁸⁻ zugänglich sein, vorausgesetzt, die Übergänge zu den angeregten ¹T_{1g}- und ¹T_{2g}-Zuständen werden nicht durch Charge-Transfer-Banden überdeckt.^[14]

Online veröffentlicht am 27. Februar 2008

- [1] Beispiele: a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advances in Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, London, **1999**, Kap. 1; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1990**, Kap. 19.
- [2] a) B. Roessler, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1326–1329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1259–1261; b) S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687–1691; c) V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626–628; d) M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018–3024; e) P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114–4116; f) S. W. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611–1613.
- [3] Beispiele: a) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; b) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493–506; c) H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223–290; d) P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279; e) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267–292; f) M. S. Holt, W. I. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11–49; g) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047.
- [4] W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, *Science* **2002**, *295*, 308–310.
- [5] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983.
- [6] M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 963–966.
- [7] Neuere Beiträge zur Koordinationschemie von $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$: a) T. Gädt, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 2474–2481; b) S. Hagen, H. Schubert, C. Maichle-Mössmer, I. Pantenburg, F. Weigend, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6775–6784; c) T. Gädt, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2006**, 328–329; d) T. Gädt, K. Eichele, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2006**, 2706–2713; e) S. Hagen, L. Wesemann, I. Pantenburg, *Chem. Commun.* **2005**, 1013–1015; f) T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478; g) S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539–1543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501–1505; h) L. Wesemann, S. Hagen, T. Marx, I. Pantenburg, M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2261–2265.
- [8] a) N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327–5337; b) M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2985–2996; c) K. Chlopek, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6298–6307; d) S. Blanchard, F. Neese, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3636–3656; e) J. Coulombeix, F. P. Emmenegger, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 248–254; f) M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 814–822; g) H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 823–832.
- [9] Beispiele: a) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; b) B. Kesanli, J. Fetting, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779–4786.
- [10] L. Wesemann, T. Marx, U. Englert, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1563–1566.
- [11] J. Emsley, *The Elements*, 2. Aufl., Oxford University Press, **1991**.
- [12] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4576–4586.
- [13] Beispiele: a) K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2238–2241; b) L. Stein, J. M. Neil, G. R. Alms, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2472–2476; c) M. J. Reisfeld, L. B. Asprey, R. Penneman, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *29*, 109–119; d) W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, *258*, 221–226.
- [14] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1984**, Kap. 6.