

Unerwartete Bildung von molekularem Tetraalkylnickel in einem Olefin/Nickel(0)-System

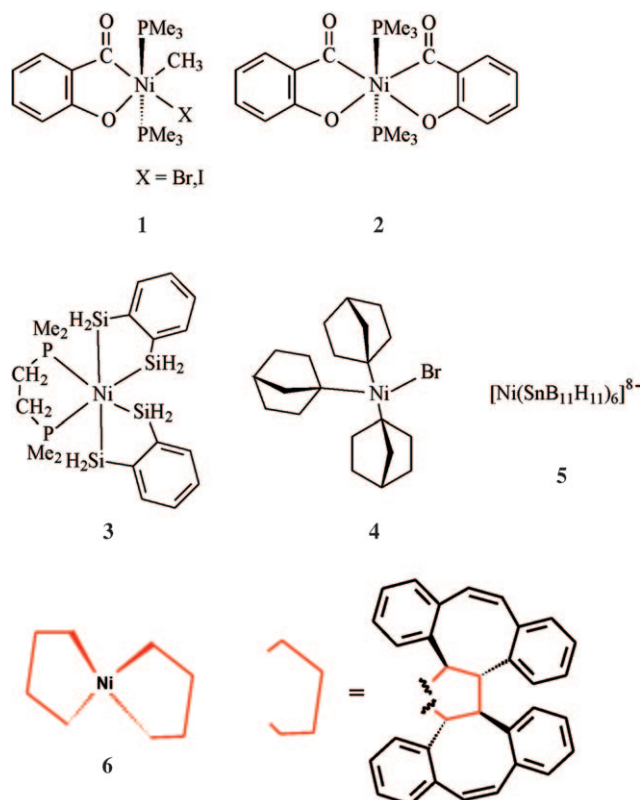
Hans-Friedrich Klein* und Peter Kraikivskii

Alkyliganden · Elemente der Gruppe 10 ·
Koordinationschemie · Nickel

Nach der frühesten beschriebenen Methode^[1] bringt man Nickel in seine höchste Oxidationsstufe +4 durch Fluorieren unter strikt wasserfreien Bedingungen, weil Salze mit dem Anion $[\text{NiF}_6]^{2-}$ bei der Hydrolyse Disauerstoff entwickeln. Die Oxidationskraft geht bei der Synthese vom Reagens auf das Metallion (d^6 , low-spin) über, das sich im Produkt im Zentrum eines regulären Oktaeders von Fluoridionen befindet. In den letzten fünfzehn Jahren sind Ni^{IV} -Verbindungen bekannt geworden, die in zwei Richtungen von diesem Konzept abweichen: Anstelle der harten Fluorid-Donoren enthalten sie weiche Donoren, und außer koordinativ gesättigten Ni^{IV} -Zentren werden auch unterkoordinierte Spezies mit nur 14 Metallvalenzelektronen beobachtet.

Viel weiter zurückverfolgen können wir eine parallele Entwicklung bei den höheren Homologen des Nickels. Weil Palladium und Platin hohe Oxidationsstufen bekanntlich leichter annehmen und weniger zur Eliminierung neigen, sind thermisch belastbare $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Pd}^{\text{IV}}]$ -Verbindungen schon vor 30 Jahren zugänglich geworden.^[2] Ohne Fluorid-Substitution konnten stabile Aryl- Pd^{IV} -Verbindungen erst vor wenigen Jahren hergestellt und strukturell charakterisiert werden.^[3] Alle bisher synthetisierten Alkyl- Pd^{IV} -Halogenide zerfallen bei 20 °C spontan.^[4] Demgegenüber kennt man hitze- und luftstabiles $[\text{Me}_3\text{PtI}]$ ^[5] bereits seit den Anfängen der metallorganischen Chemie, als in vielen Laboratorien die damals neuartigen Grignard-Reagentien mit Salzen der Übergangselemente zur Reaktion gebracht wurden. Heute ist die Organoplatinchemie ein breites Gebiet, auf dem man eine Vielzahl tetramerer Trimethylplatin(IV)-Verbindungen findet, denen eine *fac*-oktaedrische Koordination des Metallzentrums und das Strukturelement eines Pt_4X_4 -Cubangerüsts ($\text{X} = \text{F-I, OH, SR}$ usw.) gemeinsam ist.^[6] Vor diesem Hintergrund hätte niemand mit der Existenz thermisch stabiler Alkylnickel(IV)-Verbindungen gerechnet.

Die folgenden Formelbilder zeigen strukturell charakterisierte Beispiele für sechsfach und vierfach koordiniertes Nickel(IV). Interessant ist die Abstufung im für die Synthesen benötigten Oxidationsmittel: Die oktaedrischen Methyl-



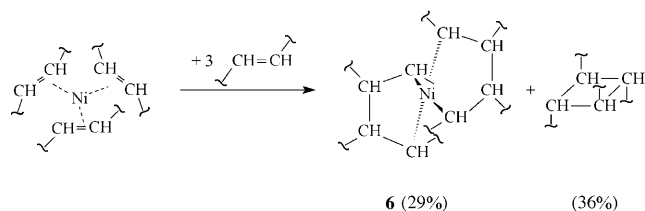
nickelkomplexe **1**, die ihre Existenz einer günstigen Balance von *trans*-Einflüssen verdanken,^[7] entstehen durch oxidative Substitution mit Halogenmethan ($\text{X} = \text{Br, I}$), für die Bildung der Bisacylphenolate **2**^[8] wie auch des homoleptischen Anions **5**^[9] genügt schon eine Redox-Dismutierungsreaktion auf der Nickel(II)-Stufe, während sich der Silylnickelkomplex **3**^[10] unter thermisch induzierter Eliminierung von Diwasserstoff spontan bildet. Für die Erzeugung des verzerrt tetraedrischen Norbornylkomplexes **4**^[11] genügt eine Luftoxidation bei –60 °C, und auf welchem Wege der neue Tetraalkylkomplex **6**^[12] aus Olefin/Nickel(0)-Vorstufen unter Umgebungsbedingungen anscheinend spontan entstehen kann, darüber darf noch spekuliert werden.

Wieder einmal sehen wir eine Zufallsentdeckung als Ausgangspunkt für eine neue und faszinierende Forschungsrichtung. Die Autoren hatten bei der Untersuchung nickel-induzierter Umwandlungen des gespannten Diolefins

[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dr. P. Kraikivskii^[1]
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, TU Darmstadt
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: hfklein@ac1.ac.chemie.tu-darmstadt.de

[†] DAAD-Stipendiat von der Universität Irkutsk (Russland) im Programm „Lomonossov“.

(5*Z*,11*E*)-Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen zunächst als Primärprodukt einen Nickel(0)-Komplex isoliert und in seiner Molekülstruktur eine Relaxation der Konformation durch dreifache π -Olefinkoordination gefunden, an der nur die gespannte *trans*-C=C-Gruppe beteiligt ist. Eine weitgehende sterische Abschirmung scheint für die gute thermische Stabilität und auffallend geringe Reaktivität im festen Zustand gegen Sauerstoff und Wasser verantwortlich zu sein. Umso mehr erstaunte eine langsame Folgereaktion mit weiteren drei Äquivalenten des Olefins bei Raumtemperatur, in der neben dem erwarteten, demetallierten Cyclobutanderivat der rote Nickelkomplex **6** in 29% Ausbeute an isoliertem Produkt erhalten wurde (Schema 1). Dessen Kristalle bleiben an



Schema 1. Nickelinduzierte Umwandlung des gespannten Diolefins (5*Z*,11*E*)-Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (nur *trans*-Doppelbindung gezeigt) zum Nickelkomplex **6** und zum demetallierten Cyclobutanderivat.

der Luft wochenlang unverändert und sind thermisch bis 290°C stabil. Die Abstände und Winkel in der Molekülstruktur sind nur mit der Annahme einer zentralen Tetraalkylnickel(IV)-Einheit vereinbar, in der das Metallzentrum unter C-C-Kupplung spirocyclich von zwei 1,4-Butandiyl-Liganden (im Formelbild rot hervorgehoben) koordiniert ist. Die beobachtete Konformation sorgt für eine noch vollständigere sterische Abschirmung in **6** als im Norbornylkomplex **4**, und in beiden Strukturen zeigen die C-Ni-C-Winkel große Abweichungen von denjenigen im Fall einer idealen tetraedrischen Koordination. Diese Verzerrung ist in **6** jedoch nicht sterisch induziert, sondern entspricht nach DFT-Rechnungen der Autoren an den Modellverbindungen $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ und $\text{Ni}(\text{CH}_3)_4$ dem Grundzustand.^[13] Magnetische Eigenschaften und NMR-Spektren signalisieren Diamagnetismus, und insbesondere die Verschiebung der

metallständigen ^{13}C -Kerne nach tiefem Feld in **4** und **6** im Vergleich mit entsprechenden Ni^{II} -Verbindungen weist auf eine hohe Oxidationszahl hin.

Heute sehen wir also eine neue Klasse von Ni^{IV} -Verbindungen fest etabliert, in denen das Metallzentrum insbesondere von Elementen der Gruppe 14 des Periodensystems umgeben ist. Die Auswahl passender Donoren wird nicht auf diese Gruppe beschränkt bleiben, solange nur hohe kovalente Anteile der Metall-Ligand-Bindungen und eine geringe Bindungspolarität dafür sorgen, dass eine Synthese bereits mit schwachen Oxidationsmitteln gelingen kann. Achtet man bei der Wahl der Ligandvorstufen auf eine ausreichende sterische Abschirmung, dann sind auch koordinativ ungesättigte Verbindungen zugänglich, die eine erstaunliche thermische Stabilität erreichen können.

- [1] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 258, 221–226.
- [2] R. Uson, J. Fornies, R. Navarro, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 307–311.
- [3] A. Baylor, A. J. Canty, J. H. Ryan, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 575–578.
- [4] A. J. Canty, L. A. Hoare, J. Patel, M. Pfeffer, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, 18, 2660–2667.
- [5] W. J. Pope, S. S. Peachey, *J. Chem. Soc.* **1909**, 95, 571–576.
- [6] H. Donath, E. V. Avtonomov, I. Sarraje, K.-H. von Dahlen, M. El-Essawi, J. Lorberth, B.-S. Seo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 191–196.
- [7] a) H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, T. Jung, G. Cordier, *Organometallics* **1994**, 13, 2557–2559; b) H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, M. Lemke, H. Sun, A. Brand, T. Jung, C. Röhr, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1997**, 16, 668–676.
- [8] H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, M. Lemke, T. Jung, C. Röhr, *Chem. Lett.* **1995**, 467–468.
- [9] a) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Poetgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 963–966; b) S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2382–2384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2348–2350.
- [10] S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanaka, *Organometallics* **1999**, 18, 291–293.
- [11] V. Dimitrov, A. Linden, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2735–2737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2631–2633.
- [12] M. Carnes, D. Buccella, J. Y.-C. Chen, A. P. Ramirez, N. J. Turro, C. Nuckolls, M. Steigerwald, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 296–300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 290–294.
- [13] Zu einem anderen Resultat kommen DFT-Rechnungen von J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2871–2889.