

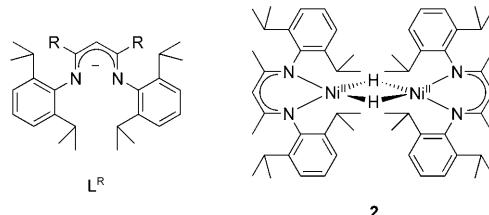
# Ein zweikerniger Nickel(I)-Distickstoffkomplex und seine Reduktion in Einelektronenschritten\*\*

Stefan Pfirrmann, Christian Limberg,\* Christian Herwig, Reinhard Stößer und Burkhard Ziemer

Professor Michael Linscheid zum 60. Geburtstag gewidmet

N<sub>2</sub> – ein einfaches und in großen Mengen zur Verfügung stehendes Molekül – ist notorisch unreaktiv und entzieht sich der Koordination, es sei denn besondere Bedingungen sind erfüllt. Das Ausloten dieser Bedingungen zur Aktivierung von Distickstoff über die Bildung von Distickstoffkomplexen war und ist Gegenstand intensiver Forschung, besonders auch vor dem Hintergrund der strukturellen oder funktionellen Modellierung der biologischen Stickstofffixierung.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahrzehnten war ein enormer Fortschritt beim Verständnis der Bindungsarten und Reaktivitätsmuster von N<sub>2</sub> in Übergangsmetallkomplexen zu verzeichnen; ein Höhepunkt war dabei die Entwicklung des ersten Katalysezyklus zur Umwandlung von N<sub>2</sub> in Ammoniak.<sup>[2]</sup>

N<sub>2</sub>-Komplexe können gemäß dem Ausmaß der Zunahme der N-N-Bindungslänge und der entsprechenden Abnahme der Frequenz der  $\nu_{NN}$ -Schwingung in schwach, moderat, stark und hoch aktivierte Systeme unterteilt werden.<sup>[3]</sup> Gewöhnlich sind Komplexe mit terminaler N<sub>2</sub>-Koordination dem Bereich der schwachen bis moderaten Aktivierung zuzuordnen, während ein N<sub>2</sub>-Molekül, das zwei Übergangsmetallzentren in einem End-on-Bindungsmodus verbrückt, schwach bis hoch aktiviert sein kann.<sup>[4]</sup> Die Koordination von Distickstoff an hoch reduzierte Übergangsmetallionen, die sterisch überfrachtete Liganden tragen, hat sich in jüngster Zeit als sehr erfolgreiches Verfahren zur Synthese von Komplexen mit aktivierte N<sub>2</sub>-Liganden erwiesen. Wegweisende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Holland et al., die  $\beta$ -Diketiminatoliganden L<sup>R</sup> (L<sup>R</sup>=[HC(CRNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(iPr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; Schema 1) mit R=iBu einsetzen:<sup>[5]</sup> Die Reduktion eines entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Vorstufenkomplexes in Gegenwart von Distickstoff führte zum Komplex [L<sup>iBu</sup>Fe(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-N<sub>2</sub>)FeL<sup>iBu</sup>]<sup>(1)</sup>, in dem jedes Eisenzentrum in signifikantem Ausmaß Elektronendichte in die  $\pi^*$ -Orbitale der Distickstoffeinheit überträgt. Dies führt zu einer Konfiguration, die sich am besten als zwei High-Spin-Fe<sup>II</sup>-Ionen, die durch ein N<sub>2</sub><sup>2-</sup>-



Schema 1. Ligand L<sup>R</sup> und [L<sup>Me</sup>Ni(μ-H)<sub>2</sub>NiL<sup>Me</sup>] (2).

Anion (Triplet) verbrückt werden, beschreiben lässt. Darüber hinaus war es möglich, diesen Komplex zweifach zu reduzieren.<sup>[5]</sup> Arbeiten mit anderen voluminösen Liganden und koordinativ ungesättigten Metallionen folgten,<sup>[6,7]</sup> und in drei von diesen wurden wiederum  $\beta$ -Diketiminate (L<sup>Me</sup>), in Kombination mit den Elementen Ti, Ir und Cr, verwendet.<sup>[7]</sup>

Über Ni/N<sub>2</sub>-Verbindungen ist bislang kaum berichtet worden, und die wenigen bekannten Beispiele enthalten hauptsächlich Phosphane als Coliganden. Frühe Arbeiten aus den 1970er Jahren umfassen die Ni<sup>0</sup>-Verbindung [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiN<sub>2</sub>Ni(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[8]</sup> (Cy=Cyclohexyl) und  $\pi$ -gebundenen Stickstoff in Ni/Li-Salzen.<sup>[9]</sup> Erst 2005 wurde der einzige weitere bekannte Ni-N<sub>2</sub>-Komplex isoliert,<sup>[10]</sup> in diesem ist ein N<sub>2</sub>-Ligand end-on an ein Ni<sup>0</sup>-Zentrum gebunden.<sup>[11]</sup> Kürzlich haben wir über die Synthese und Reaktivität von [L<sup>Me</sup>Ni(μ-H)<sub>2</sub>NiL<sup>Me</sup>] (2; Schema 1) berichtet.<sup>[12]</sup> Versuche zur Stabilisierung einer einkernigen Variante dieses Komplexes durch Austausch des Liganden gegen L<sup>iBu</sup> führten uns nun zum ersten Ni<sup>I</sup>-Distickstoffkomplex, als wir die entsprechende Vorstufe mit einem Hydrierungsmittel in einer Stickstoffatmosphäre umsetzten.

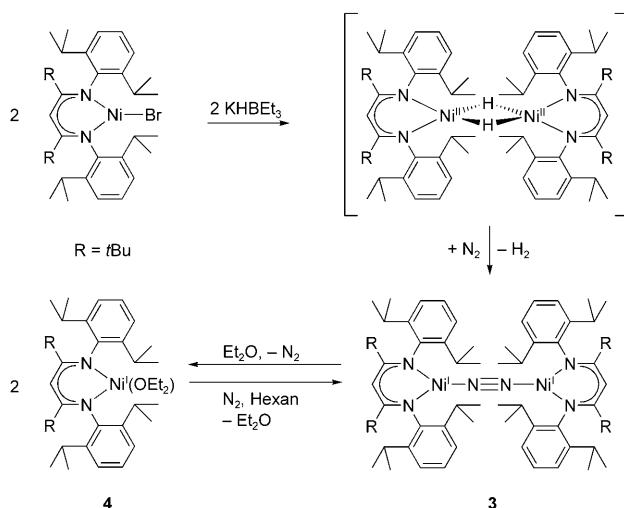
2 kann durch die Umsetzung von [L<sup>Me</sup>Ni(μ-Br)<sub>2</sub>Li(thf)] mit KBEt<sub>3</sub>H hergestellt werden und steht spektroskopischen Untersuchungen zufolge in Lösung nicht im Gleichgewicht mit der monomeren Form [L<sup>Me</sup>NiH].<sup>[12]</sup> Daher stellt sich die Frage, ob die Bildung eines solchen Monomers [L<sup>R</sup>NiH] in Analogie zum entsprechenden Eisenkomplex erzwungen werden kann, wenn der sterische Anspruch des Liganden durch den Austausch der Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen erhöht wird.<sup>[13]</sup> Dies drängt die Aryleinheiten an den N-Atomen weiter in Richtung des koordinierten Metallions, und dementsprechend bildet beispielsweise die Bromidvorstufe keinen at-Komplex (siehe oben), sondern kann als [L<sup>iBu</sup>NiBr] mit dreifach koordinierten Ni<sup>II</sup>-Ionen isoliert werden. Die Umsetzung von [L<sup>iBu</sup>NiBr] mit KBEt<sub>3</sub>H erfolgte in einer Distickstoffatmosphäre in Hexan. Während ähnliche Bedingungen im Fall von L<sup>Me</sup> zur Bildung einer grünen Lösung von

[\*] Dipl.-Chem. S. Pfirrmann, Prof. Dr. C. Limberg, Dr. C. Herwig, Prof. Dr. R. Stößer, Dr. B. Ziemer  
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-6966  
E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de  
Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg>

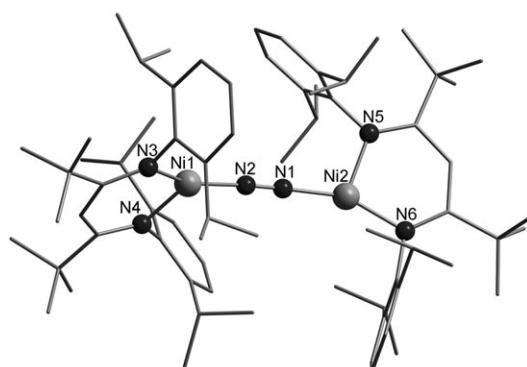
[\*\*] Wir danken dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“, gefördert von der DFG, für finanzielle Unterstützung, C. Knispel und P. Neubauer für Röntgenstrukturanalysen und P. Holze für präparative Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805862> zu finden.

**2** führten, wurde mit  $L^{t\text{Bu}}$  eine rotbraune Lösung erhalten. Die röntgenographische Untersuchung nach Kristallisation des Produkts zeigte, dass es sich dabei um  $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)\text{NiL}^{t\text{Bu}}]$  (**3**) handelt (Schema 2),<sup>[14]</sup> dessen Molekülstruktur in Abbildung 1 gezeigt ist.



**Schema 2.** Bildung von **3** über ein mögliches Hydridintermediat und Reaktion von **3** mit Diethylether.



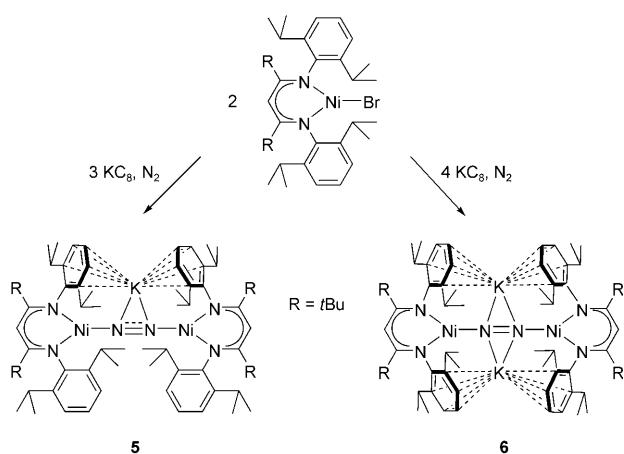
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3**; Wasserstoffatome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–N2 1.120(4), Ni1–N2 1.836(3), Ni2–N1 1.830(3), Ni1–N3 1.880(3), Ni1–N4 1.920(3), Ni2–N5 1.927(3), Ni2–N6 1.882(3); N2–Ni1–N3 153.98(12), N2–Ni1–N4 107.75(11), Ni1–N2–N1 174.1(3), N3–Ni1–N4 97.91(11), N1–Ni2–N5 107.51(11), N1–Ni2–N6 153.97(11), N5–Ni2–N6 97.97(11).

In **3** wird das  $\text{N}_2$ -Molekül in einem End-on-Bindungsmodus koordiniert, wobei es zwei dreifach koordinierte Nickelzentren verbrückt. Eine T-förmig planare Koordinationsphäre (Summe der Bindungswinkel: 359.45(11) $^\circ$ ), wie sie sich für die Ni-Zentren ergibt, wird häufig in  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Komplexen von  $\beta$ -Diketiminatliganden beobachtet.<sup>[12,15]</sup> Die EPR-Spektren deuten über den Vergleich mit den Daten anderer  $\text{L}^{\text{R}}\text{Ni}^{\text{I}}$ -Komplexe ebenfalls auf die Oxidationszahl + I an den Nickelionen hin.<sup>[12]</sup> Einzelpunktrechnungen auf Grundlage der Struktur von **3** mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT; B3LYP/6-31G\*) unter Berücksichtigung von Zustän-

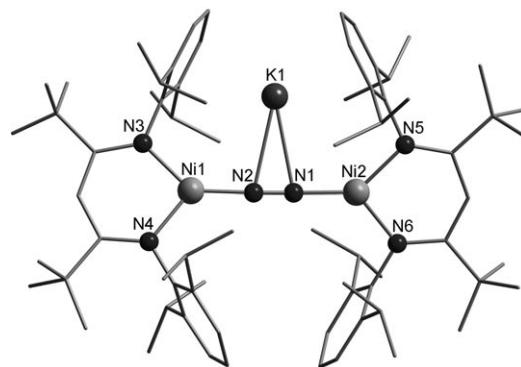
den mit gebrochener Symmetrie sagen einen Triplet-Grundzustand voraus (siehe Hintergrundinformationen). Durch eine Magnetmessung bei Raumtemperatur wurde das magnetische Moment zu  $\mu_{\text{eff}} = 2.40 \mu_{\text{B}}$  bestimmt (Evans-Methode in  $\text{C}_5\text{D}_{12}$ , beim Abkühlen auf 203 K wurde keine Veränderung beobachtet; der Spin-only-Wert für zwei ungekoppelte  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Ionen beträgt  $2.45 \mu_{\text{B}}$ ). Diese Ergebnisse sind in Einklang mit dem Vorliegen zweier ungekoppelter oder sehr schwach gekoppelter Metallzentren in **3** mit einem Spin von jeweils  $1/2$ . Da die beiden  $\{\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}\}$ -Einheiten im kristallinen Feststoff gegeneinander verdreht sind, enthält die Struktur kein Inversionszentrum, was eine IR-spektroskopische Untersuchung der  $\nu_{\text{NN}}$ -Schwingung ermöglicht. Die entsprechende Bande wurde bei  $2164 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, und der Einsatz von  $^{15}\text{N}_2$  führte zu einer Verschiebung zu  $2093 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Hintergrundinformationen); im Vergleich mit der  $\nu_{\text{NN}}$ -Bande von freiem  $^{14}\text{N}_2$  ( $2331 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $^{15}\text{N}_2$  ( $2254 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> zeigt sich damit eine Schwächung der N-N-Bindung. Entsprechend ist der N-N-Abstand in **3** gegenüber jenem im freien  $\text{N}_2$ -Molekül vergrößert ( $\Delta(d_{\text{NN}})$ :  $0.022 \text{ \AA}$ ), wenn auch nur leicht. Der Elektronentransfer von den Nickelatomen zum  $\text{N}_2$ -Molekül ist demzufolge weit weniger ausgeprägt als im Fall der Eisenverbindung **1** ( $\tilde{\nu}_{\text{NN}}: 1778 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta(d_{\text{NN}}): 0.084 \text{ \AA}$ ),<sup>[5a]</sup> was wiederum die Formulierung von **3** als  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Komplex untermauert. Der  $\text{N}_2$ -Ligand in **3** ist ähnlich stark aktiviert wie in den oben genannten Nickelkomplexen.

Die Bildung von **3** kann unter der Annahme erklärt werden, dass anfänglich das Dimer  $[\{\text{L}^{t\text{Bu}}\text{NiH}\}_2]$  gebildet wird, das jedoch wegen der sterischen Überfrachtung noch reaktiver ist als **2**, sodass sogar der Kontakt mit  $\text{N}_2$  die  $\text{H}_2$ -Eliminierung auslöst ( $\text{H}_2$ -Eliminierung aus **2** wurde nur beim Einsatz stärkerer, neutraler Donorliganden beobachtet).<sup>[12]</sup> Infolgedessen bildet sich der  $\text{N}_2$ -Komplex **3**, dessen Gerüst weniger unter Spannung steht, weil die Ni-Zentren nur dreifach koordiniert sind und die verbrückende Einheit größer ist. Wie bereits für andere  $\text{N}_2$ -Komplexe<sup>[5b,7,8]</sup> beschrieben, wird der  $\text{N}_2$ -Ligand von **3** leicht durch andere Liganden verdrängt, auch durch externe Distickstoffmoleküle: Innerhalb von 10 min erfolgt ein vollständiger Austausch, wenn Lösungen des  $^{15}\text{N}$ -Isotopologs  $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}^{15}\text{N}^{15}\text{NNiL}^{t\text{Bu}}]$  in einer  $^{14}\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt werden. In Kontakt mit Diethylether bildet sich unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung  $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}(\text{OEt}_2)]$  (**4**), das im Gegenzug wieder zu **3** reagiert, wenn es in  $\text{N}_2$ -gesättigtem Hexan gelöst wird. Dementsprechend könnte **3** anstelle von  $[(\text{L}^{\text{Me}}\text{Ni})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]$ <sup>[17]</sup> als  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Quelle fungieren, wenn die Gegenwart von Toluol in nachfolgenden Reaktionen unerwünscht ist.<sup>[17b]</sup> Alternativ kann **3** auch über die Reduktion von  $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{NiBr}]$  mit  $\text{KC}_8$  in Gegenwart von  $\text{N}_2$  hergestellt werden.

Der Komplex **3** – isoliert oder *in situ* hergestellt – kann durch  $\text{KC}_8$  weiter reduziert werden, und bemerkenswerterweise ist dies in Einelektronenschritten möglich. Die Umsetzung von  $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{NiBr}]$  mit 1.65 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  führt reproduzierbar zu einer rotvioletten Verbindung, die durch Röntgenbeugung am Einkristall als  $\text{K}[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)\text{NiL}^{t\text{Bu}}]$  (**5**; Schema 3) identifiziert wurde.<sup>[14]</sup> Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 2 gezeigt. Die N-N-Bindung ist von  $1.120(4) \text{ \AA}$  in **3** auf  $1.143(8) \text{ \AA}$  verlängert, und  $\nu_{\text{NN}}$  absorbiert im Raman-Spektrum bei  $1825 \text{ cm}^{-1}$  ( $1765 \text{ cm}^{-1}$



**Schema 3.** Synthese von **5** und **6** durch die Reaktion von  $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{NiBr}]$  mit  $\text{KC}_8$  in einer Distickstoffatmosphäre.



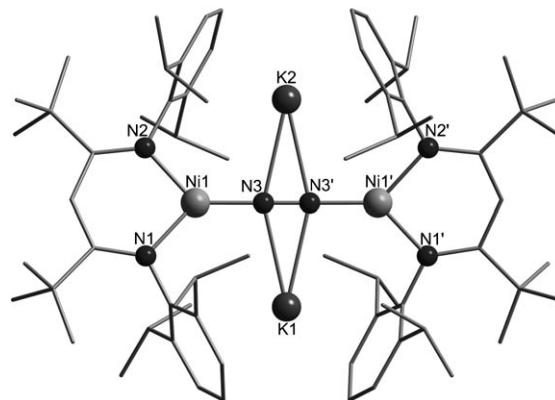
**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5**; Wasserstoffatome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-N2 1.143(8), Ni1-N2 1.770(7), Ni2-N1 1.770(7), Ni1-N3 1.917(6), Ni1-N4 1.908(7), Ni2-N5 1.928(7), Ni2-N6 1.918(6), K1-N1 2.764(8), K1-N2 2.773(8); N2-Ni1-N3 135.1(3), N2-Ni1-N4 127.6(3), N3-Ni1-N4 97.2(3), N1-Ni2-N5 134.0(3), N1-Ni2-N6 128.5(3), N1-N2-Ni1 174.1(8), N5-Ni2-N6 97.4(3), N1-K1-N2 23.82(17).

im Falle des  $^{15}\text{N}$ -Isotopologs; siehe Abbildung 4). Die Koordinationsumgebung der Nickelzentren kann nun als trigonal-planar beschrieben werden (Summe der Bindungswinkel:  $359.9(3)^\circ$ ). Das Alkalimetallkation, das im Zuge der Reduktion entsteht, wechselwirkt sowohl mit dem  $\text{N}_2$ -Fragment als auch mit den Arylringen der Liganden.

In **5** liegt die zentrale  $[\text{NiNNNi}]^{2+}$ -Einheit von **3** um ein Elektron reduziert vor, und ausgehend von zwei ungepaarten Elektronen in **3** kann dies entweder einen Quartett- oder einen Dublett-Grundzustand ergeben. Das für **5** gefundene magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.66 \mu_{\text{B}}$  im Feststoff deutet auf den zweiten Fall hin ( $\mu_{\text{s.o.}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$  für ein ungepaartes Elektron), und erneut wird ein für  $\text{L}^{\text{R}}\text{Ni}^{\text{I}}$ -Komplexe typisches EPR-Spektrum beobachtet. Offensichtlich koppelt das zusätzliche Elektron stark antiferromagnetisch mit einem der beiden ursprünglich ungepaarten Elektronen der  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Ionen, wobei sich die Frage stellt, ob es sich in einem d-Orbital ( $\rightarrow \text{Ni}^0$ ) oder einem N-basierten Orbital befindet. Die Ergebnisse erster DFT-Rechnungen und eine Natural-Bond-Orbital-Analyse zeigen, dass die positive Ladung des Kaliumions

hauptsächlich durch eine erhöhte negative Ladung an der  $\text{N}_2$ -Einheit kompensiert wird, was darauf hindeutet, dass das zusätzliche Elektron vor allem am  $\text{N}_2$ -Liganden lokalisiert ist. Im Hinblick auf die elektronische Struktur des unreduzierten Komplexes **3** zeigen die Rechnungen, dass die zwei energetisch niedrigsten unbesetzten Spinorbitale N-N- $\pi^*$ -antibindenden Charakter haben (siehe Hintergrundinformationen). Die Besetzung dieser Orbitale sollte die N-N-Bindung schwächen, wie es auch experimentell für die reduzierte Verbindung **5** beobachtet wurde. In Übereinstimmung damit sagen DFT-Rechnungen für **5** einen Dublett-Grundzustand und eine Spindichteverteilung von einem Spin-up-Elektron an jedem Nickelatom und einem Spin-down-Elektron in einem N-N- $\pi^*$ -Orbital zwischen den Nickelatomen voraus.

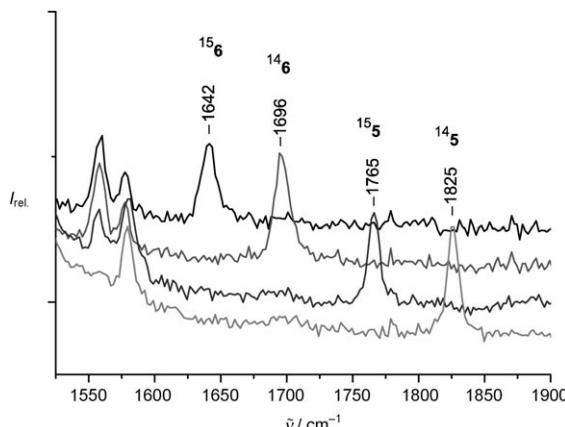
Die Zugabe von 2.3 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  zu  $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{NiBr}]$  führt zu einer zweifach reduzierten Verbindung in Form eines tiefvioletten Feststoffs. Die durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmte Molekülstruktur des Produktes  $\text{K}_2^-[L^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\text{NiL}^{\text{tBu}}]$  (**6**) ist in Abbildung 3 gezeigt.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **6**; Wasserstoffatome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: N3-N3' 1.185(8), Ni1-N1 1.931(5), Ni1-N2 1.933(4), Ni1-N3 1.747(4), K1-N3 2.719(6), K2-N3 2.714(6); N2-Ni1-N3 130.8(2), N1-Ni1-N3 132.5(2), N1-Ni1-N2 96.68(18), Ni1-N3-N3' 178.8(7), N3-K1-N3' 25.17(18), N3-K2-N3' 25.21(18).

Die trigonal-planare Koordinationsumgebung an den Nickelatomen, wie sie für **5** gefunden wurde, bleibt in **6** erhalten (Summe der Bindungswinkel:  $359.98(18)^\circ$ ). Das zweite Kaliumion befindet sich gegenüber dem ersten und wechselwirkt sowohl mit der  $\text{N}_2$ -Einheit als auch mit den zwei verbliebenen aromatischen Resten der  $\beta$ -Diketiminatoliganden. Das zusätzliche Elektron führt zu einer weiteren Verlängerung der N-N-Bindung auf  $1.185(8) \text{ \AA}$ ,<sup>[18]</sup> während die Abstände zwischen den N-Atomen der Distickstoffeinheit und den Nickelzentren in **6** ( $1.747(4) \text{ \AA}$ ) deutlich kleiner sind als die entsprechenden Abstände in den weniger reduzierten Verbindungen ( $1.836(3)$  und  $1.830(3) \text{ \AA}$  in **3**,  $1.770(7) \text{ \AA}$  in **5**). Die Ni-N(Distickstoff)-Bindungslängen in **5** und **6** liegen zwischen denjenigen in  $\beta$ -Diketiminatnickelamido-Komplexen ( $[\text{L}^{\text{Me}}\text{Ni}(\text{SiMe}_3)_2]$ :  $1.873(2) \text{ \AA}$ ),<sup>[19]</sup> und denjenigen in  $\beta$ -Diketiminatnickelimidoo-Komplexen ( $[\text{L}^*\text{Ni}=\text{NAd}]$  mit  $\text{L}^* = [\text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3(\text{Me})_2)_2^-$ , Ad = Adamantyl:  $1.662(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[15b]</sup> Folglich hat die  $\text{N}_2$ -Einheit Diazenzcharakter. Die  $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$ -Bande

von **6** erscheint bei  $1696\text{ cm}^{-1}$ , und sie erfährt eine Verschiebung zu  $1642\text{ cm}^{-1}$  bei  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung (Abbildung 4). DFT-Rechnungen sagen einen Singulett-Grundzustand für **6**



**Abbildung 4.** Raman-Spektren von  $^{15}\text{6}$ ,  $^{14}\text{6}$ ,  $^{15}\text{5}$  und  $^{14}\text{5}$  in dem Bereich zwischen  $1525$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden in Hexan bei Raumtemperatur unter Verwendung eines  $\text{Ar}^+$ -Ionenlasers mit einer Wellenlänge von  $514.5\text{ nm}$  und einer Energie von  $100\text{ mW}$  ( $^{15}\text{5}$  und  $^{14}\text{5}$ ) bzw.  $20\text{ mW}$  ( $^{15}\text{6}$  und  $^{14}\text{6}$ ) aufgenommen.

voraus, und tatsächlich zeigt **6** diamagnetisches Verhalten, das auch in scharfen NMR-Signalsätzen zum Ausdruck kommt (siehe Hintergrundinformationen). Weiterführende Experimente haben gezeigt, dass **6** in Umsetzungen mit  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{NiBr}]$  (3:2) oder **3** (1:1) Komproportionierungsreaktionen eingeht, die als alternative Herstellungsmethoden für **5** genutzt werden können.

Zusammenfassend ist uns die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten  $\text{Ni}^1$ -Distickstoffkomplexes **3** gelungen. In diesem Komplex wird ein aktivierter  $\text{N}_2$ -Ligand durch zwei  $\text{Ni}^1$ -Zentren in einem End-on-Modus koordiniert. **3** kann in Einelektronenschritten weiter reduziert werden, was zu den ein- und zweifach reduzierten Komplexen **5** bzw. **6** führt, in denen die N-N-Bindung stärker aktiviert ist. Der Beitrag jedes einzelnen Elektrons zur Aktivierung konnte durch Raman-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse verfolgt werden. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich mit detaillierten Untersuchungen zum Verständnis der elektronischen Strukturen von **3**, **5** und **6**. Des Weiteren soll das Verhalten von **6** gegenüber kleinen, reduzierbaren Molekülen studiert werden.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden in einer trockenen Stickstoff- oder Argonatmosphäre unter Verwendung der Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten durchgeführt. Zur Herstellung von  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{NiBr}]$  und  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{Ni}(\text{OEt}_2)]$  siehe die Hintergrundinformationen.

**3:**  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{NiBr}]$  (300 mg, 0.47 mmol) und  $\text{KC}_8$  (70 mg, 0.52 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden in Hexan suspendiert, und die Reaktionsmischung wurde 12 h in einer Distickstoffatmosphäre gerührt. Filtration der rotbraunen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels lieferten 102 mg (0.09 mmol, 38%) rotbrauner Kristalle von **3**; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{70}\text{H}_{106}\text{N}_6\text{Ni}_2$  ( $1149.02\text{ g mol}^{-1}$ ): C 73.17, H 9.30, N 7.31; gef.: C 72.66, H 9.26, N 6.95;  $\mu_{\text{eff}} = 2.40\mu_{\text{B}}$  (296 K,  $\mu_{\text{s.o.}} =$

$2.45\mu_{\text{B}}$ );  $g$ -Werte, durch spektrale Simulation bestimmt: (77 K):  $g_x = 2.2750$ ,  $g_y = 2.1250$ ,  $g_z = 2.0415$  ( $A_{xx} = 1.0$ ,  $A_{yy} = 1.0$ ,  $A_{zz} = 1.34\text{ mT}$ ).

**5:**  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{NiBr}]$  (300 mg, 0.47 mmol) und  $\text{KC}_8$  (105 mg, 0.78 mmol, 1.65 Äquiv.) wurden in Hexan suspendiert, und die Reaktionsmischung wurde 12 h in einer Distickstoffatmosphäre gerührt. Filtration der rotvioletten Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels lieferten 86 mg rotbrauner Kristalle von **5** (0.07 mmol, 31%); Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{70}\text{H}_{106}\text{KN}_6\text{Ni}_2$  ( $1188.12\text{ g mol}^{-1}$ ): C 70.76, H 8.99, N 7.07; gef.: C 69.73, H 9.23, N 5.94 (wegen der sehr hohen Reaktivität und Empfindlichkeit von **5** und **6** zeigten Elementaranalysen immer Abweichungen, die höher waren, als gemeinhin akzeptiert);  $\mu_{\text{eff}} = 1.66\mu_{\text{B}}$  (296 K,  $\mu_{\text{s.o.}} = 1.73\mu_{\text{B}}$ );  $g$ -Werte, durch spektrale Simulation bestimmt:  $g_x = 2.439$ ,  $g_y = 2.127$ ,  $g_z = 2.105$ .

**6:**  $[\text{L}^{1\text{Bu}}\text{NiBr}]$  (300 mg, 0.47 mmol) und  $\text{KC}_8$  (146 mg, 1.08 mmol, 2.3 Äquiv.) wurden in Hexan suspendiert, und die Reaktionsmischung wurde 12 h in einer Distickstoffatmosphäre gerührt. Filtration der dunkelvioletten Lösung und Entfernen des Lösungsmittels lieferten 68 mg von dunkelviolettem **6** (0.06 mmol, 12%); Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{70}\text{H}_{106}\text{K}_2\text{N}_6\text{Ni}_2$  ( $1227.21\text{ g mol}^{-1}$ ): C 68.51, H 8.71, N 8.85; gef.: C 67.05, H 9.12, N 5.27;  $^1\text{H-NMR}$  ( $400.13\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT):  $\delta = 6.76$  (12 H, Ar-H), 5.05 (2 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.72 (8 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (24 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (24 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.16 ppm (36 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $100.63\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT):  $\delta = 163.3$  ( $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ ), 152.1 (Ar-*iC*), 140.8, 138.5 (Ar-*oC*), 123.0 (Ar-*mC*), 119.1 (Ar-*pC*), 95.9 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 43.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.4, 22.4 ppm ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

Eingegangen am 2. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 25. März 2009

**Stichwörter:**  $\beta$ -Diketiminate · Koordinationschemie · Nickel · Stickstoff · Stickstoffaktivierung

- [1] a) *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. Stiefel, D. Coucovanis, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, **1993**, Kap. 20–23; b) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385–402.
- [2] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [3] a) F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291; b) J. D. Cohen, M. Mylvaganam, M. D. Fryzuk, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9529–9534.
- [4] F. Tuczek, *Nachr. Chem.* **2006**, *54*, 1190–1194.
- [5] a) J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222–9223; b) J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756–769; c) S. A. Stoian, J. Vela, J. M. Smith, A. R. Sadique, P. L. Holland, E. Münck, E. L. Bominaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10181–10192.
- [6] R. P. Rose, C. Jones, C. Schulten, S. Aldridge, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8477–8480.
- [7] a) G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2006**, *25*, 2649–2655; b) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2004**, 764–765; c) W. H. Monillas, G. P. A. Yap, L. A. MacAdams, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090–8091.
- [8] a) P. W. Jolly, K. Jonas, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 731–732; b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 109–122.
- [9] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1051–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 998–999; b) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 74–81.
- [10] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 328–331.

[11] Matrixisolierung: a) J. K. Burdett, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1971**, 885–886; b) J. K. Burdett, M. A. Graham, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1620–1625; c) C. W. DeKock, D. A. VanLeirsburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3235–3237; d) H. Huber, E. P. Kuendig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 332–344; e) W. E. Klotzbuecher, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3790–3792; f) G. A. Ozin, W. E. Klotzbuecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3965–3974; g) W. B. Maier, M. Poliakoff, M. B. Simpson, J. J. Turner, *J. Mol. Struct.* **1982**, 80, 83–86; h) J. J. Turner, M. B. Simpson, M. Poliakoff, W. B. Maier II, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3898–3904; i) A. J. Bridgeman, O. M. Wilkin, N. A. Young, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 681–684. Rechnungen: j) T. Yamabe, K. Hori, T. Minato, K. Fukui, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2154–2159; k) K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3863–3868; l) J. Guan, Q. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9875–9881. Ein Ni<sup>1</sup>-N<sub>2</sub>-Komplex wurde erwähnt, jedoch nur IR-spektroskopisch charakterisiert: m) S. C. Srivastava, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 18, P30–P32.

[12] S. Pfirrmann, C. Limberg, B. Ziemer, *Dalton Trans.* **2008**, 6689–6991.

[13] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15752–15753.

[14] Strukturparameter von **3**: C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>N<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>, 0.56 × 0.32 × 0.16 mm<sup>3</sup>,  $M_r$  = 1149.03, orthorhombisch, *Pbca*,  $a$  = 24.6700(5),  $b$  = 18.2320(3),  $c$  = 28.9460(8) Å,  $\alpha$  =  $\beta$  =  $\gamma$  = 90°,  $V$  = 13019.4(5) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $T$  = 100(2) K,  $F_{000}$  = 4992,  $\mu$  = 0.622 mm<sup>-1</sup>,  $\Theta$  = 2.34–26.50°, gemessene Reflexe 97470, unabhängige Reflexe 13377 [ $R_{int}$  = 0.0952], GoF = 1.094,  $R_1$  = 0.0521,  $wR_2$  = 0.1254, max./min. Restelektronendichte 0.733–0.509 e Å<sup>-3</sup>; Strukturparameter von **5**: C<sub>73</sub>H<sub>113</sub>KN<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>, 0.16 × 0.12 × 0.06 mm<sup>3</sup>,  $M_r$  = 1231.21, triklin, *P1*,  $a$  = 12.7651(7),  $b$  = 13.1334(7),  $c$  = 23.1951(13) Å,  $\alpha$  = 88.393(4),  $\beta$  = 88.824(4),  $\gamma$  = 64.589(4)°,  $V$  = 3510.9(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $T$  = 180(2) K,  $F_{000}$  = 1336,  $\mu$  = 0.639 mm<sup>-1</sup>,  $\Theta$  = 3.21–25.25°, gemessene Reflexe 44913, unabhängige Reflexe 12689 [ $R_{int}$  = 0.2459], GoF = 0.926,  $R_1$  = 0.1062,  $wR_2$  = 0.1776, max./min. Restelektronendichte 0.655–0.561 e Å<sup>-3</sup>; Strukturparameter von **6**: C<sub>76</sub>H<sub>120</sub>K<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>, 0.16 × 0.10 × 0.08 mm<sup>3</sup>,  $M_r$  = 1313.40, monoklin, *C2/c*,  $a$  = 22.3726(12),  $b$  = 21.3964(12),  $c$  = 15.4835(8) Å,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 99.398(4),  $\gamma$  = 90°,  $V$  = 7312.4(7) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $T$  = 100(2) K,  $F_{000}$  = 2848,  $\mu$  = 0.673 mm<sup>-1</sup>,  $\Theta$  = 3.28–25.25°, gemessene Reflexe 70723, unabhängige Reflexe 6634 [ $R_{int}$  = 0.1325], GoF = 0.897,  $R_1$  = 0.0755,  $wR_2$  = 0.1675, max./min. Restelektronendichte 0.677–1.274 e Å<sup>-3</sup>. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm: SHELXS-97)<sup>[20]</sup> und gegen  $F^2$  (Programm: SHELXL-97)<sup>[21]</sup> mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch hinzugefügt und in Korrelation mit dem gebundenen C-Atom verfeinert. CCDC 710173 (**3**), 710174 (**5**) und 710175 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

[15] a) N. A. Eckert, A. Dinescu, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7702–7704; b) E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11248–11249.

[16] H. P. Wang, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 852–856.

[17] a) G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, 24, 5901–5908; b) S. Yao, E. Bill, C. Milsmann, K. Wieghardt, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7218–7221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7110–7113; c) S. Yao, C. Milsmann, E. Bill, K. Wieghardt, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13536–13537.

[18] Vgl. mit 1.233(6) Å in K<sub>2</sub>[L<sup>tBu</sup>FeNNFeL<sup>tBu</sup>]<sup>[5a]</sup>.

[19] N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1720–1725.

[20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.

[21] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.