

Die Kristall- und Molekülstruktur von Bromo(3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-4,7-diaza- 4,6-decadienyl-N,N')nickel(II), einem planar-quadratischen Komplex mit einem dreizähnigen N,N,C-Chelat

Hans Georg von Schnering*, Karl Peters und Eva-Maria Peters

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Büsnauer Str. 171, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 5. September 1975

Die Titelverbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit $a = 14.654 \text{ \AA}$, $b = 11.333 \text{ \AA}$, $c = 11.664 \text{ \AA}$, $\beta = 92.51^\circ$ und 4 Formeleinheiten. Die Struktur des Komplexes ist durch eine planar-quadratische Nickel-Koordination mit den Ligandenatomen Br, N, N, C ausgezeichnet. Die Bindungsabstände betragen Ni–Br = 2.302 Å, Ni–N = 1.995 bzw. 1.820 Å und Ni–C = 1.907 Å. Die Einzelheiten der Struktur werden diskutiert.

Crystal and Molecular Structure of Bromo(3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-4,7-diaza- 4,6-decadienyl-N,N')nickel(II), a Square Planar Complex with a Tridentate N,N,C-Chelate

The title compound crystallizes monoclinically in the space group $P2_1/a$ with $a = 14.654 \text{ \AA}$, $b = 11.333 \text{ \AA}$, $c = 11.664 \text{ \AA}$, $\beta = 92.51^\circ$ and 4 formula units. The structure of the complex is characterized by a square planar coordination for the nickel atom with the ligand atoms Br, N, N, C. The bond distances are Ni–Br = 2.302 Å, Ni–N = 1.995 and 1.820 Å, and Ni–C = 1.907 Å. The details of the structure are discussed.

Bei ihren Untersuchungen an Diazadien-Komplexen des Nickels vom Typ (DAD)NiX₂ erhielten *tom Dieck* und *Svoboda*¹⁾ nach der Reaktion von NiBr₂ mit dem Diazadien Glyoxalbis(diisopropylmethylimin) einen violetten, paramagnetischen Komplex der Zusammensetzung (DAD)NiBr₂, der sich mit Grignard-Reagentien weiter umsetzen ließ. Dabei entstanden schwarzblaue, oberflächlich bronzefarben schillernde Kristalle eines neuen Komplexes mit der analytischen Zusammensetzung DAD:Ni:Br = 1:1:1. Schwer verständlich waren der Diamagnetismus der Verbindung und die Kernresonanzspektren, nach denen die Azomethinprotonen voneinander verschieden sind und die Methylgruppen nur wenig miteinander gemein haben. Diese besonderen Eigenschaften dieser Verbindung ließen sich ohne Schwierigkeiten nach der Bestimmung der Kristallstruktur verstehen, über die wir im folgenden berichten. Ihr wesentliches Ergebnis ist der Nachweis, daß das oben genannte Diazadien als dreizähniger N,N,C-Ligand wirksam ist und zusammen mit dem Br-Atom eine planar-quadratische Koordination um das Ni-Atom aufbaut.

¹⁾ Vgl. die voranstehende Abhandlung: H. *tom Dieck* und M. *Svoboda*, Chem. Ber. 109, 1657 (1976).

Intensitätsmessung, Auswertung

Die Verbindung stand uns in Form dunkelblau-violetter, blättchenförmiger Kristalle zur Verfügung, die uns *H. tom Dieck* freundlicherweise überlassen hatte. Alle röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Syntex-P1-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 15 Reflexen hkl bestimmt. Die Intensitäten wurden mit dem σ -Verfahren gemessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator). Wegen der relativ schlechten Kristallqualität war ein Scansbereich von 1.25° notwendig. In Abhängigkeit von der Reflexintensität wurde die Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 24.0 Grad pro min variiert. Zur Kontrolle der Kristallstabilität wurde nach je 59 Reflexen ein Referenzreflex vermessen. In dem gewählten Meßbereich $2.5^\circ < 2\Theta < 45^\circ$ wurden insgesamt 2477 Reflexe gemessen, von denen 1556 Reflexe (63%) Intensitäten mit $I > 2 \cdot \sigma(I)$ und nur 786 Reflexe (32%) Intensitäten mit $I > 4 \cdot \sigma(I)$ aufwiesen.

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Aus Symmetriegründen (Raumgruppe $P2_1/a$) waren also zunächst nur zwei unabhängige Schweratome zu bestimmen (Ni, Br). Das gelang unmittelbar aus der Patterson-Synthese. Schon nach den ersten Verfeinerungszyklen mit nur 170 hkl konnten diese Schweratome eindeutig unterschieden werden. Eine Fourier-Synthese mit 650 hkl ($R = 0.23$) ließ die Positionen aller achtzehn leichten Atome unter Berücksichtigung der zu erwartenden interatomaren Abstände festlegen. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte sehr schnell. Die Suche nach den Wasserstoffatomen blieb ohne ein sicheres Ergebnis, was sicher mit der relativ schlechten Qualität der Kristalle zusammenhängt. Aus dem gleichen Grunde haben wir auch auf eine anisotrope Beschreibung der leichten Atome verzichtet.

Die numerische Auswertung erfolgte vollständig mit dem Programmsystem XTL (Syntex, Nova 1200) im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster. Die gesamte Strukturbestimmung war nach der Messung der Intensitäten nach einem Tag abgeschlossen.

Tab. 1. Ortsparameter, B -Werte (\AA^2) und B_{ij} (\AA^2) der Temperaturfaktoren (Standardabweichungen). Zur Abzählung der Atome vgl. Abb. 1

Atom	x	y	z	R	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ni	0.2321(2)	0.2204(2)	0.1267(2)		3.9(14)	5.11(14)	5.31(13)	0.11(11)	0.66(11)	0.61(11)
Br	0.1612(2)	0.0978(2)	0.2577(2)		5.59(13)	5.97(12)	8.54(14)	0.06(11)	2.06(11)	1.35(11)
N(1)	0.2885(10)	0.3042(12)	0.0172(11)	4.49(34)						
N(2)	0.3409(10)	0.2726(17)	0.2322(11)	4.51(33)						
C(1)	0.3664(13)	0.3539(16)	0.0409(14)	4.58(42)						
C(2)	0.3952(13)	0.3344(16)	0.1614(15)	4.93(44)						
F(10)	0.2550(13)	0.8206(16)	0.0990(15)	5.00(44)						
C(11)	0.2269(15)	0.7209(18)	0.1843(17)	6.74(52)	C(20)	0.3619(13)	0.2490(14)	0.3475(14)	4.92(44)	
C(111)	0.2709(17)	0.7532(20)	0.3053(19)	8.99(65)	C(21)	0.4631(13)	0.2069(16)	0.3685(15)	5.19(45)	
C(117)	0.1189(17)	0.7185(20)	0.1988(18)	8.29(61)	C(211)	0.4749(15)	0.0879(18)	0.3001(17)	7.04(55)	
C(12)	0.3585(16)	0.8151(20)	0.0713(18)	8.29(61)	C(212)	0.4799(15)	0.1182(17)	0.5009(17)	7.24(56)	
C(121)	0.1349(17)	0.2033(19)	0.0136(18)	7.98(58)	C(22)	0.3425(15)	0.3636(18)	0.4177(16)	6.36(51)	
C(122)	0.1136(17)	0.4321(20)	-0.0108(20)	8.87(66)	C(222)	0.3999(16)	0.4240(20)	0.3950(18)	8.02(59)	

Ergebnis

Die Komplexverbindung Bromo(3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-4,7-diaza-4,6-decadienyl-*N,N'*)nickel(II) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14) mit $a = 14.654(7)$ Å, $b = 11.333(6)$ Å, $c = 11.664(7)$ Å und $\beta = 92.51(4)^\circ$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4(e) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte für die Atome Ni und Br mit anisotroper, für alle anderen Atome mit isotroper Beschreibung der Temperaturbewegung. Die B_{ij} der anisotropen Temperatursfaktoren sind definiert für $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots)]$.

Die H-Atome wurden nicht lokalisiert (vgl. oben). Mit den angegebenen Parametern ergibt sich $R = 0.090$ für alle 1556 hkl mit $I > 2 \cdot \sigma(I)$ und $R' = 0.150$ für alle 2477 gemessenen Reflexe hkl . Für die 786 stärkeren Reflexe hkl mit $I > 4 \cdot \sigma(I)$ ist $R = 0.067$. Auf die Wiedergabe der Strukturfaktoren haben wir verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt.

Beschreibung der Struktur, Diskussion

In Tab. 2 sind die Bindungsabstände und die Bindungswinkel zusammengestellt. Diese Größen sind in Abb. 1 eingetragen, die einen Überblick zu Struktur und Konformation des Moleküls gibt.

Tab. 2. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel (Standardabweichungen)

Atom 1 - Atom 2	Abstand	Atom 1 - Atom 2	Abstand	Atom 1 - Atom 2	Abstand
Ni - Br	2.302(3)	C(2) - N(2)	1.294(23)	C(21) - C(20)	1.566(27)
Ni - N(1)	1.820(13)	C(2) - C(1)	1.454(24)	C(21) - C(211)	1.580(27)
Ni - N(2)	1.995(14)	-	-	C(21) - C(212)	1.582(27)
Ni - C(121)	1.907(23)	C(10) - M(1)	1.483(22)	-	-
-	-	C(10) - C(11)	1.577(27)	C(22) - C(20)	1.568(26)
Br - Ni	2.302(3)	C(10) - C(12)	1.565(30)	C(22) - C(221)	1.616(31)
N(1) - Ni	1.820(13)	C(11) - C(10)	1.577(27)	C(22) - C(222)	1.519(31)
N(1) - C(1)	1.294(24)	C(11) - C(111)	1.563(10)	-	-
N(1) - C(10)	1.483(22)	C(11) - C(112)	1.566(33)	C(111) - C(11)	1.563(30)
N(2) - Ni	1.995(14)	C(12) - C(10)	1.565(30)	C(112) - C(11)	1.586(34)
N(2) - C(2)	1.254(23)	C(12) - C(121)	1.614(31)	C(121) - C(12)	1.614(31)
N(2) - C(20)	1.504(20)	C(12) - C(122)	1.565(32)	C(122) - C(121)	1.507(27)
C(1) - N(1)	1.294(24)	C(20) - N(1)	1.504(20)	C(211) - C(21)	1.582(27)
C(1) - C(2)	1.454(24)	C(20) - C(21)	1.566(27)	C(221) - C(22)	1.616(31)
-	-	C(20) - C(22)	1.568(26)	C(222) - C(212)	1.519(31)

Bindungswinkel (mittlere Standardabweichungen am Ni-Atom 0.3°, bei den anderen 1.3°)

Br - Ni - N1	174.1	C2 - N2 - Ni	110.5	C121 - C12 - C122	111.3
Br - N1 - N2	101.2	C20 - N2 - Ni	127.9	C12 - C121 - Ni	105.4
Br - Ni - C121	92.1	C2 - N2 - C20	121.6	N2 - C20 - C21	111.0
N1 - Ni - N2	82.0	N1 - C10 - C11	112.2	N2 - C20 - C22	109.0
N1 - Ni - C121	85.1	N1 - C10 - C12	100.9	C21 - C20 - C22	111.3
N2 - Ni - C121	166.0	C11 - C10 - C12	112.6	C20 - C21 - C211	107.7
C1 - N1 - N1	119.6	C10 - C11 - C111	107.1	C20 - C21 - C212	108.4
C10 - N1 - Ni	121.1	C10 - C11 - C112	108.6	C211 - C21 - C212	108.3
C1 - N1 - C10	119.3	C111 - C11 - C112	110.6	C20 - C22 - C221	108.7
N1 - C1 - C2	111.4	C10 - C12 - C121	104.0	C20 - C22 - C222	117.6
C1 - C2 - N2	116.6	C10 - C12 - C122	104.6	C221 - C22 - C222	107.6

Ein Komplex dieses Typs ist bisher noch nicht beschrieben worden. Das Ni-Atom ist planar-quadratisch an ein Br-Atom, zwei N-Atome und ein C-Atom gebunden. Der Diamagnetismus der Verbindung ist damit verständlich. Das Bemerkenswerte dieser Koordination ist wohl darin zu sehen, daß die Bindungspartner N(1), N(2) und C(121) einem Molekül des Diazadiens Glyoxalbis(diisopropylmethylimin) entstammen. Dieses Diazadien kann also offensichtlich unter geeigneten Bedingungen mit NiBr_2 unter Abspaltung von HBr zu einem dreizähnigen N,N,C-Liganden werden¹¹.

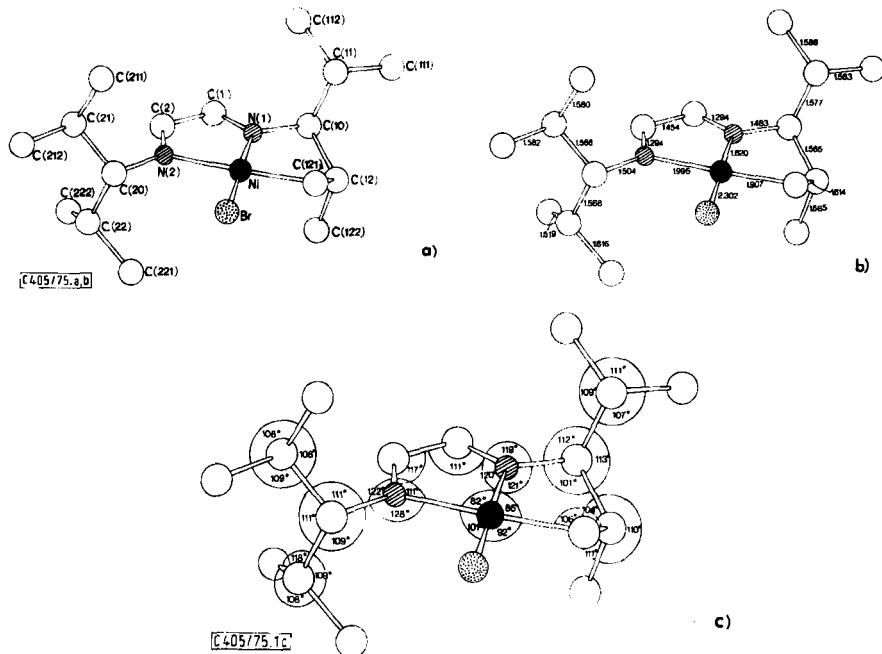


Abb. 1. Moleköl des (DAD)NiBr-Komplexes; (a) Benennung der Atome, (b) Bindungsabstände in Å, (c) Bindungswinkel

Wie man in Abb. 1 erkennen kann, liegen die zur unmittelbaren Nickelumgebung gehörenden Atome Ni, N(1), N(2), Br und C(121) gemeinsam mit den zum eigentlichen Diazadienkern gehörenden Atomen C(1) und C(2) sowie C(10) und C(20) innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene. Der zweite Chelatring Ni—N(1)—C(10)—C(12)—C(121) ist in der üblichen Konformation eines gesättigten 5-Rings. Bindungsabstände und Bindungswinkel zeigen gewisse Deformationen, die offensichtlich mit der unterschiedlichen Beanspruchung der ursprünglich identischen Hälften des Diazadiensystems zusammenhängen (vgl. Abb. 1 und Tab. 2). Eine in Einzelheiten gehende Diskussion ist wegen der relativ großen Standardabweichungen von 0.030 Å bei den C—C-Bindungen und von 1.3° bei den entsprechenden Bindungswinkeln nur mit Einschränkungen möglich. Im Diazadienkern sind die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) mit 1.454 Å und die Abstände C=N zwischen C(1) und N(1) bzw. zwischen C(2) und N(2) mit je 1.294 Å genau so groß, wie man sie für C=N-Doppelbindungen (1.29 Å) und für

C—C-Bindungen bei alternierenden Doppelbindungen kennt (1.46 Å). Die Abstände Ni—N sind außerhalb der Fehlergrenzen verschieden. Der Mittelwert beider Bindungslängen (1.820 bzw. 1.995 Å) ist mit 1.908 Å einer normalen Ni—N-Bindung in planar-quadratischen Ni-Komplexen äquivalent (1.91 Å), die starke Differenzierung also sicher durch die unterschiedliche Lage beider N-Atome zu den beiden restlichen Ni-Liganden Br und C(121) bedingt. So besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem längeren Ni—N(2)-Abstand und dem Abstand zum hierzu *trans*-ständigen Atom C(121), der mit 1.907 Å wesentlich kürzer ist als zu erwarten (1.97 Å). Die Bindungslänge Ni—Br ist mit 2.302 Å so groß wie die Summe der Kovalenzradien. Obgleich die Mittelwerte für die Bindungswinkel an den Atomen Ni, N(1) und N(2) genau 90° bzw. 120° betragen, ist die Abweichung von der quadratischen bzw. trigonal-planaren Anordnung sehr auffällig. In diesem Bereich des Moleküls sind aber auch die Spannungen auszugleichen, die sich durch die unmittelbare Nachbarschaft von beiden Chelat-Fünfringen und Einhaltung der quadratischen Ni-Koordination ergeben.

Der Mittelwert für alle C—C-Bindungen in den Diisopropylmethyl-Resten beträgt 1.575 Å, ist also etwas größer als der übliche C—C-Abstand für Einfachbindungen. Dagegen ergibt sich als Mittelwert für die Bindungswinkel 109.5°. Die Abweichungen der einzelnen Werte von diesen Mittelwerten sind bis auf wenige Ausnahmen im Bereich der Fehlergrenzen. Wesentlich kleiner sind z. B. die beiden Abstände zu den Stickstoffatomen des Diazadienkerns C(10)—N(1) und C(20)—N(2), die ihrerseits aber praktisch gleich sind (Mittelwert 1.494 Å). Merklich größer als der Mittelwert von 1.575 Å sind die beiden C—C-Abstände C(12)—C(121) = 1.614 Å und C(22)—C(221) = 1.616 Å. Von diesen ist der zuerst genannte ein im N,C-Chelatring auf die Ni—C-Bindung unmittelbar folgender C—C-Abstand. Da die Ni—C-Bindung mit ihrem relativ kurzen Abstand für eine starke Wechselwirkung spricht, könnte in dem folgenden längeren C—C-Abstand ein Ausgleich der Bindungsstärken gesehen werden. Anders ist es bei dem anderen längeren C—C-Abstand. Dieser liegt in einem peripheren Teil des Ligandensystems, für den auch in der weiteren Nachbarschaft keine ungewöhnlichen Kontakte intermolekularen bzw. intramolekularen Typs zu finden sind. Auffällig ist allerdings, daß das beteiligte Atom C(22) neben der genannten Methylgruppe mit dem längeren Abstand von 1.616 Å auch eine Methylgruppe mit dem kurzen Abstand von 1.519 Å besitzt. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Abweichungen der Bindungsabstände (und auch Bindungswinkel) auf eine Aktivierung des Atoms C(221) zurückgehen, wie sie z. B. einer weiteren Ni—C-Verknüpfung unter HBr-Abspaltung vorausgehen könnte.

Diese Arbeit ist aus einer Zusammenarbeit mit Herrn Professor *H. tom Dieck* entstanden, dem wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Kristalle danken möchten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben unsere Untersuchung mit materieller Hilfe unterstützt.

[405/75]