

Metallorganische CO₂-Speichersysteme aus Nickel(0)-1-azadieneinheiten und ihre Reaktivität bei der Carboxylierung von Acetophenon

Dirk Walther^{*a}, Susann Geßler^b, Uwe Ritter^a, A. Schmidt^a, Khairi Hamza^a, Wolfgang Imhof^b, Helmar Görls^b und Joachim Sieler^c

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität^a,
D-07743 Jena

Max-Planck-Arbeitsgruppe CO₂-Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität^b,
D-07743 Jena

Fachbereich Chemie der Universität^c,
D-04103 Leipzig

Eingegangen am 18. Juli 1994

Key Words: Carbon dioxide fixation / 1-Azadiene ligands / Nickel(0) complexes / Carboxylation

Organometallic CO₂ Reservoirs from Nickel(0)-1-Azadiene-Type Ligands and Their Reactivity in the Carboxylation of Acetophenone

1-Azadiene-type ligands yield with nickel(0) binuclear organometallic compounds of the type [Ni(1-azadiene)_n]₂ (*n* = 1, 2). The structures of the complexes **1** (*n* = 2, ligand **A**) and **3** (*n* = 1, ligand **C**) have been characterized by X-ray crystallography. **1** is unreactive towards CO₂, **3** and similar compounds are able to react with CO₂ to give metallacyclic carbamate complexes of Ni(II). In these compounds CO₂ is activated and can carboxylate acetophenone to yield benzoylic

acid upon protolysis. These reactions mimic biologic conversion reactions of CO₂ into organic material by organometallics. – The addition of two moles of the (bpy)Ni(0)-fragment [from (bpy)Ni(COD)] to **3** gives the tetranuclear complex **6**. The X-ray analysis of the monomeric model compound (bpy)Ni(**A**) (**11**) shows that only the olefin part is coordinated. **6** and **11** can also react with CO₂. Cu(I) complexes with 1-azadiene-type ligands are not reactive towards CO₂.

1-Azadiene bilden mit Nickel(0)-Zentren metallorganische Komplexe, die aus zwei Gründen interessant sind:

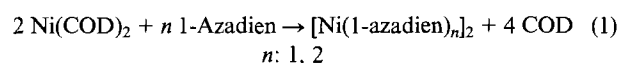
– Im Unterschied zur Koordination an anderen Metallen können diese flexiblen Ligandsysteme gegenüber Nickel(0) auch als verbrückende Liganden wirken, so daß binucleare Nickel(0)-Komplexe entstehen, deren wesentliches Strukturmerkmal ein bimettallischer Diazadinickelacycloocta-1,5-dien-Ring ist^[1,2].

– Einige 1-Azadien-nickel(0)-Verbindungen fungieren als reversible CO₂-Carrier, indem sie unter oxidativer Kopplung der Azaolefinkomponente mit CO₂ zu Metallacyclen reagieren, aus denen CO₂ bei höherer Temperatur wieder eliminiert werden kann^[3]. Diese Eigenschaft von 1-Azadienkomplexen, CO₂ zu fixieren, ist offenbar für das Zentralatom Nickel(0) singulär.

Anliegen dieser Arbeit war es, neue Nickel(0)- und Kupfer(I)-1-azadienverbindungen zu synthetisieren und über Struktur-Reaktivitätsuntersuchungen Informationen darüber zu gewinnen, wodurch die CO₂-Reaktivität gesteuert werden kann. Durch Einbau von Nickel(0) in 1-Azadien-Einheiten enthaltene Ligandsysteme hoher Komplexität sollten darüber hinaus Funktions-Einheiten evolviert werden, die CO₂ nicht nur reversibel fixieren, sondern auch in der Weise aktivieren, daß es unter C-C-Verknüpfung auf organische Substrate (z.B. Acetophenon) übertragen werden kann. Damit würde in metallorganischen Reaktionen ein wichtiges biologisches Prinzip der Umwandlung von Kohlendioxid in organische Materie realisiert^[4].

Synthesen der metallorganischen Komplexe

Nickel(0)-Verbindungen mit den Liganden **A–D** (Abb. 1) lassen sich in einfacher Weise durch Austauschreaktion von Ni(COD)₂ in THF nach Gl. (1) herstellen:



Mit Ligand **E** werden keine stabilen Nickel(0)-Komplexe gebildet: Die 1-Azadienstruktur in den Liganden ist also eine notwendige Voraussetzung für die Existenz von Ni(0)-Komplexen, die keine weiteren Liganden enthalten.

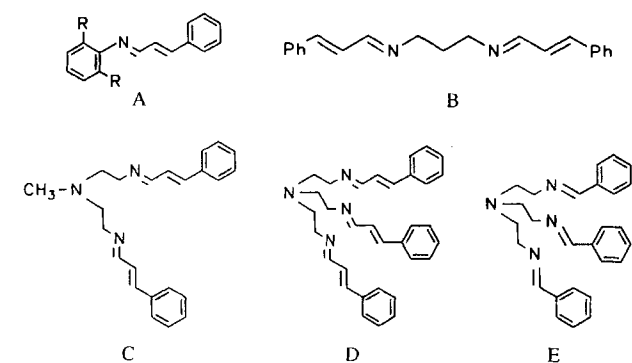
Die Cu(I)-Verbindungen werden aus CuX und den Liganden in Aceton als rotbraune kristalline Verbindungen erhalten.

Alle Nickel(0)-Komplexe bilden tiefblaue bis schwarze, metallisch glänzende Kristalle, die sich meist nur wenig in THF zu tiefblauen, extrem sauerstoffempfindlichen Lösungen lösen. **1** ist bereits synthetisiert worden^[5]; seine Struktur war bislang nicht bekannt. Die zweikernige Verbindung **2**^[1] ermöglicht nicht nur den Struktur-/Reaktivitätsvergleich mit den anderen, neu hergestellten Verbindungen, sondern dient auch als Ausgangssubstanz für **5**.

Kristallstruktur der Nickel(0)-Verbindungen **1** und **3**

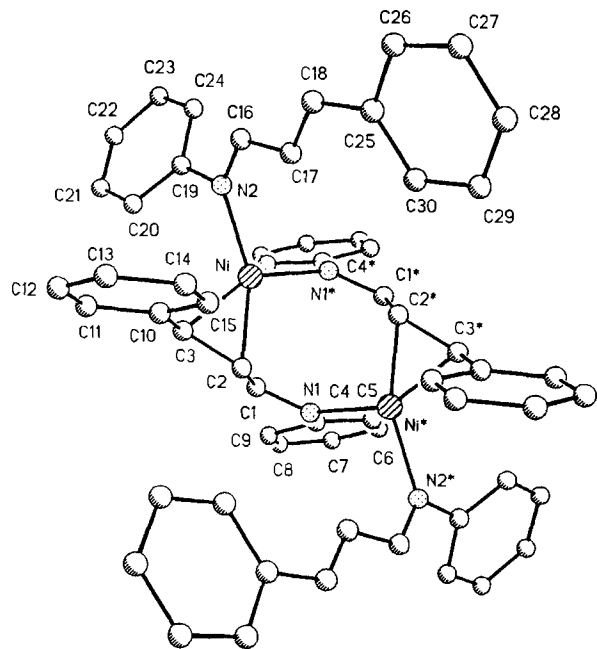
Von Verbindung **1** und **3** gelang die Züchtung von Einkristallen aus THF/Hexan- oder THF/Ether-Lösungen. Abb. 2 und 3 zeigen die Molekülstrukturen, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Abb. 1. Liganden A–E und Zusammensetzung der Ni(0)- und Cu(I)-Komplexe

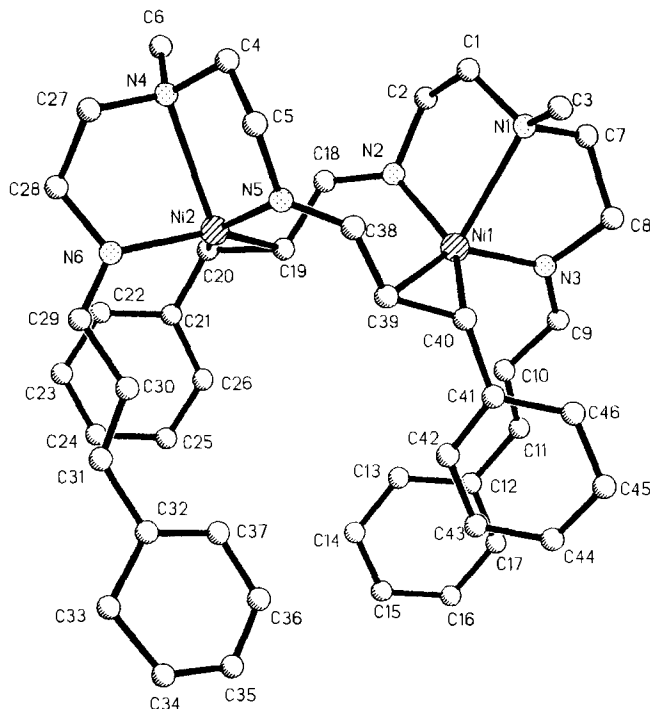


1: [NiA ₂] ₂ ^[a]	5: [NiB] ₂ [Ni(bpy)]	8: [Cu(C)I]
2: [NiB] ₂	6: [NiC] ₂ [Ni(bpy)] ₂	9: [Cu(D)Cl]
3: [NiC] ₂	7: [NiD] ₂ [Ni(bpy)] ₄	10: [Cu(E)Cl]
4: [NiD] ₂		11: (bpy)Ni(A) ^[b]

[a] R = H. – [b] R = –CH(CH₃)₂.

Abb. 2. Molekülstruktur von **1** und Numerierung der Atome; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–N(1) 1.968(4), Ni–N(2) 1.945(4), Ni–C(2) 1.983(4), Ni–C(3) 1.990(5), N(1)–C(1) 1.327(6), N(1)–C(4) 1.415(6), N(2)–C(16) 1.304(6), N(2)–C(19) 1.423(6), C(1)–C(2) 1.411(6), C(2)–C(3) 1.429(6), N(1)–Ni–N(2) 102.2(2), N(1)–Ni–C(2) 108.7(2), N(1)–Ni–C(3) 150.4(2), N(2)–Ni–C(2) 148.2(2), N(2)–Ni–C(3) 107.4(2), C(2)–Ni–C(3) 42.2(2), Ni–N(1)–C(1) 119.1(3), Ni–N(1)–C(4) 120.3(3), C(1)–N(1)–C(4) 117.3(4), Ni–N(2)–C(16) 123.0(3), Ni–N(2)–C(19) 118.5(3), N(1)–C(1)–C(2) 124.1(4)


Übereinstimmendes Strukturmerkmal beider Verbindungen ist ein Dinickeladiazacycloocta-1,5-dien-Achtring im Inneren der Moleküle. Bildet man von der am Nickel koordinierten C=C-Doppelbindung (in Verbindung **1** C2–C3; in Verbindung **3** C20–C19 bzw. C39–C40) jeweils den Mittelpunkt der Atome und berechnet man auf dieser Basis die

Abb. 3. Molekülstruktur von **3** und Numerierung der Atome; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni(1)–N(3) 1.915(8), Ni(1)–N(2) 1.950(8), N(1)–C(40) 1.972(10), Ni(1)–C(39) 1.992(8), Ni(1)–N(1) 2.448(8), N(1)–C(1) 1.459(13), N(1)–C(3) 1.469(12), N(1)–C(7) 1.482(12), N(2)–C(18) 1.310(11), C(1)–C(2) 1.498(13), N(3)–Ni(1)–N(2) 112.0(3), N(3)–Ni(1)–C(40) 102.1(4), N(2)–Ni(1)–C(40) 145.8(4), N(3)–Ni(1)–C(39) 140.2(4), N(2)–Ni(1)–C(39) 105.7(4), C(40)–Ni(1)–C(39) 40.9(4), N(3)–Ni(1)–N(1) 80.6(3), N(2)–Ni(1)–N(1) 79.7(3), C(40)–Ni(1)–N(1) 107.9(3), C(39)–Ni(1)–N(1) 119.1(3)


Torsionswinkel des zwei Metalle enthaltenden Ringsystems, so erhält man weitgehende Übereinstimmung: In beiden Fällen resultiert eine Bootform, die im Falle von **3** geringfügig verzerrt ist. Jedes Zentralatom ist in **1** von drei N-Donoratomen umgeben, während in **3** lediglich zwei Stickstoffatome koordinieren. Daß die Koordination eines dritten N-Atoms in diesem Verbindungstyp eher die Ausnahme ist, belegt auch die Strukturanalyse von **2**^[1]. In Verbindung **3** ist der Ni–N-Bindungsabstand zum mittleren N-Atom mit 2.45 Å sehr lang, im Vergleich zu den anderen Bindungsabständen Ni–N (1.94 bzw. 1.95 Å) ist diese Bindung also schwach.

NMR-Spektren

In **1** [in situ aus Ni(COD)₂ + 2 Zimtanil in [D₈]THF gebildet] werden im ¹³C-NMR-Spektrum 22 Signale im Bereich zwischen δ = 121 und 168 gefunden, die dem Komplex zuzuordnen sind. Genau diese Zahl ist auch zu erwarten, wenn die im Feststoff gefundene Struktur gemäß Abb. 2 auch in Lösung vorliegt.

Allerdings überrascht es, daß die Signale der C-Atome koordinierter Olefingruppen nicht bei höheren Feldern auftreten. Die Möglichkeit des Auftretens von Isomeren kann genauso ausgeschlossen werden wie das Fluktuieren des Moleküls unter Äquilibrierung der beiden Zimtanil-Ligan-

den, da in diesem Fall nur der halbe Signalsatz (11 Signale) beobachtet werden müßte.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls keine Protonensignale koordinierter Olefingruppen bei höheren Feldern: Alle Protonensignale treten im Bereich von $\delta = 6.6\text{--}7.8$ auf, ohne daß eine detaillierte Zuordnung erfolgen könnte. Lediglich das Multiplett bei $\delta = 7.75$ (Dublett von Dubletts) kann dem Proton einer koordinierten Azomethin-Gruppe zugeordnet werden.

Für Verbindung **3** werden im ¹³C-NMR-Spektrum 19 Signale identifiziert. 12 davon sind im Bereich der aromatischen und olefinischen C-Atome zwischen $\delta = 120$ und 158 zu finden. Unklar ist dabei die Zuordnung der koordinierten C-Atome olefinischer Gruppen – ein zu Verbindung **1** analoges Problem.

Die Aufspaltung von Signalen der Methylengruppen (statt erwarteter vier werden 6 gefunden) läßt den Schluß zu, daß im Vergleich zur symmetrischen Struktur im Kristall (Abb. 3) geringfügige Veränderungen erfolgt sind, wofür auch das ¹H-NMR-Spektrum spricht. Zwar belegt das Auftreten nur eines Singulets für die CH₃-Protonen (bei $\delta = 2.95$), daß nur ein Isomeres vorliegt, doch wird bei $\delta = 8.35$ das Signal zweier Azomethin-Protonen im Bereich einer unkoordinierten Olefingruppe gefunden. Das legt nahe, daß in Lösung eine 1-Azadieneinheit unkoordiniert vorliegt (**3b** in Abb. 4), so daß eine Koordinationssphäre um das Nickel(0) aufgebaut wird, wie sie im Festzustand der Verbindung **2** vorliegt (Abb. 4). Dafür spricht auch die Reaktivität von **3** gegenüber CO₂.

Aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Spektren dürfte auch Verbindung **4** in Lösung eine gleichartige Struktur wie **3** aufweisen, d. h. es liegen vier freie 1-Azadien-Gruppen an der Peripherie der binuclearen Einheit vor (**4b** in Abb. 4). Die vergleichbaren IR-Spektren von **2–4**, und die Ähnlichkeit der Farbe (hervorgerufen durch ein breites Absorptionsmaximum um 590 nm) belegen auch auf diesem Wege, daß die Verbindungen in Lösung strukturell sehr ähnlich sind.

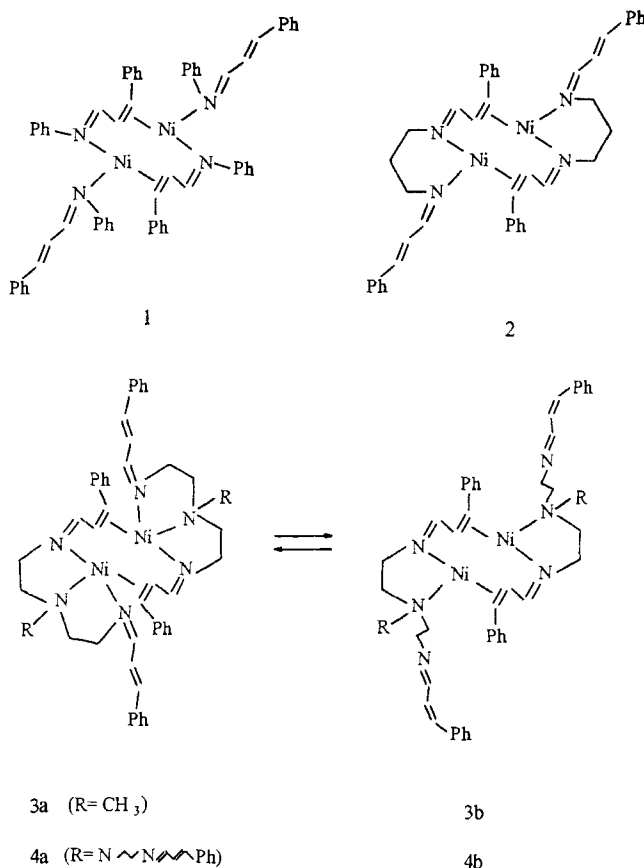
CO₂-Fixierung und CO₂-Transfer

Die Verbindungen **1–4** sind in erster Näherung um das Zentralatom Nickel(0) gleichartig aufgebaut und eignen sich daher gut für vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber CO₂.

Zwischen -70°C und $+30^\circ\text{C}$ ändert sich die Reaktivität gegenüber CO₂ bei den einzelnen in Tab. 1 untersuchten Verbindungen prinzipiell nicht, so daß die Untersuchungen zur Aufnahme von CO₂ bei Raumtemperatur vorgenommen wurden. CO₂-Übertragungsreaktionen auf Acetophenon verlaufen erst bei höherer Temperatur. Daher wurden Carboxylierungsversuche bei 65°C durchgeführt.

Tab. 1 weist auf die drastischen Unterschiede hin, die die sehr ähnlichen Systeme zeigen: Während **1** weder bei Raumtemperatur noch bei tiefen Temperaturen gegenüber CO₂ aktiv ist, auch dann nicht, wenn in Gegenwart überschüssigen 1-Azadiens gearbeitet wird, vermag das an sich inaktive **2** Kohlendioxid aufzunehmen, wenn – z. B. in Form von Zimtaldehyd-*N*-phenylimin – ein 1-Azadien ad-

Abb. 4. Strukturen der Bimetallverbindungen **1–4**. (In Lösung können – nach NMR-spektroskopischen Messungen – die Isomere **3a** (bzw. **4a**) oder **3b** (bzw. **4b**) vorliegen)



Tab. 1. CO₂-Aufnahme und Fähigkeit zur CO₂-Übertragung der Verbindungen **1–11**

Verbindung	Freie 1-Azadieneinheiten	1-Azadien nur über Olefin koordiniert	Mol CO ₂ /Mol Komplex fixiert	CO ₂ -Übertragung auf PhCOCH ₃
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3 + A	0	1	1	0
4	2	0	2	ja
5	4	0	2	ja
6	0	0	0	0
7	0	1	1	0
8	0	4	4	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	1	1	0

A + CO₂ bzw. A/Ni(COD)₂ + CO₂ = keine Reaktion; außer bei **2** bleibt bei Zusatz von A zu den Komplexen die CO₂-Reaktivität unverändert.

diert wird. Bei tiefen Temperaturen wird bis zu ein Mol CO₂ pro Mol Nickel fixiert, das allerdings bereits beim Anlegen von Vakuum bzw. bei Raumtemperatur eliminiert wird.

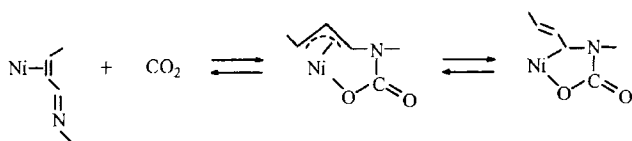
Verbindung **3** nimmt in Lösung bereits bei Raumtemperatur ein Mol CO₂ pro Mol Nickel auf. Diese Reaktion ist reversibel; bei 50°C wird CO₂ in einer langsamen Reaktion eliminiert, und es entsteht nach Ausweis der NMR-Spektren wieder quantitativ die Startverbindung **3**. Dieser Vor-

gang kann über mehrere Cyclen wiederholt werden. Im Unterschied zu **2** kann das komplex fixierte CO₂ aber auf Substrate mit aktiver C–H-Bindung übertragen werden. Bei 65°C entsteht so z. B. mit Acetophenon nach Protolyse Benzoylessigsäure. Auch **4** fixiert Kohlendioxid, und zwar in einer thermisch irreversiblen Umsetzung, und auch das in **4** gebundene CO₂ kann auf Acetophenon unter Carboxylierung der C–H-Bindung transferiert werden.

In welcher Weise CO₂ in den Komplexen des Typs **2** (mit zusätzlichem externen 1-Azadien), bzw. **3** und **4** fixiert werden kann, läßt sich nur indirekt folgern; die genaue Struktur der CO₂-Verbindungen mit **3** und **4** konnten nicht bestimmt werden, da die Komplexe als braunrote, sehr schwerlösliche Pulver ausfallen, die NMR-spektroskopisch nicht gemessen werden konnten.

In den IR-Spektren treten die charakteristischen sehr starken CO-Valenzschwingungen von *N*-Carboxylaten (Carbamaten) auf, wie sie auch in einfachen Verbindungen der Zusammensetzung (L₂)Ni(CH–NR–COO–) gefunden wurden^[4,6]. Eine typische Verbindung dieser Zusammensetzung konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden^[6]. Daraus und wegen der gleichartigen anderen Eigenschaften (Bildungsweise aus der Azomethineinheit und CO₂, thermische Reversibilität der CO₂-Fixierung, Stöchiometrie der CO₂-Aufnahme) kann der Schluß gezogen werden, daß auch mit den Verbindungen **2** (+ 1-Azadien), **3** und **4** cyclische Carbamatstrukturen aufgebaut werden (Abb. 5).

Abb. 5. Bildung cyclischer Carbamatokomplexe aus CO₂ und 1-Azadieneinheiten am Nickel(0)



In Übereinstimmung damit entsteht bei der Protolyse des Reaktionsprodukts aus **3** und CO₂ erwartungsgemäß neben Zimtaldehyd (aus der Protolyse der intakten 1-Azadiengruppen) auch 3-Phenylpropionaldehyd (durch Protolyse der metallacyclischen Carbamateinheit).

Die unterschiedliche Reaktivität von **1–4** könnte dann folgendermaßen erklärt werden: Während in **1** die Bildung von cyclischen Carbamaten mit CO₂ nicht möglich ist, weil infolge koordinativer Bindungen der Stickstoffdonoratome am Nickel(0) diese zur Reaktion mit CO₂ nicht zur Verfügung stehen, kann das aus dem gleichen Grund inaktive **2** durch Zugabe von Zimtaldehydanil aktiviert werden, weil durch zusätzliche Koordination dieses Substrats über die olefinische Doppelbindung offenbar die Zweikernstruktur aufgebrochen wird, so daß – im Gleichgewicht – gewisse Anteile der Verbindung [Ni(C)(1-azadien)] entstehen. In dieser Verbindung liegt sowohl eine unkoordinierte Azomethingruppe als auch ein elektronenreiches Nickel(0)-Zentrum L₂Ni(0) vor, und das sind offensichtlich die beiden notwendigen Bedingungen für eine CO₂-Aufnahme.

Dimeres **3b** besitzt zwei freie 1-Azadienseitenketten am metallorganischen Achtring, die als interne CO₂-„Fangarme“ fungieren können. Aus der Lösung wird CO₂ eingefangen, indem offenbar das freie Elektronenpaar des Azomethinstickstoffes mit CO₂ in Wechselwirkung tritt. In einem schnellen Folgeschritt erfolgt dann am Nickel(0)-Zentrum die oxidative Kopplung, die zur metallacyclischen Struktur gemäß Abb. 5 führt.

Wesentlicher Unterschied zu analogen Metallacyclen, die aus CO₂ und extern zugefügtem 1-Azadien gebildet werden, ist die höhere thermische Stabilität des aus **3** gebildeten metallacyclischen Carbamats. Das hat zur Folge, daß bei der Reaktion mit dem Substrat Acetophenon bei höherer Temperatur die CO₂-Übertragung unter Carboxylierung des Substrats begünstigt wird, während die thermische Rückreaktion zu **3** unter CO₂-Eliminierung langsam verläuft.

Auch **4b** enthält freie 1-Azadienarme an der Peripherie, die prinzipiell als CO₂-Fänger fungieren können, und zwar vier davon. Da aber nur zwei Ni(0)-Zentren pro Zweikereinheit zur oxidativen Kopplung mit CO₂ zur Verfügung stehen, nimmt **4**, so wie auch **3**, lediglich zwei Mol CO₂ pro Ni₂-Einheit auf. Der gebildete cyclische Carbamatokomplex ist ebenfalls thermisch stabil und kann CO₂ auf Acetophenon unter Bildung von Benzoylessigsäure (nach Protolyse) übertragen.

Damit stellt die Verbindung **3** die im Rahmen dieser Substanzklasse optimale Verbindung dar: Sie enthält die Minimalausstattung dafür, daß CO₂ sowohl reversibel fixiert als auch übertragen wird, nämlich zwei 1-Azadienfangarme, die infolge ihrer Anbindung an das Ligandensystem CO₂ so stabil binden, daß die Rückreaktion (CO₂-Eliminierung) langsamer verläuft als die CO₂-Übertragung auf Acetophenon.

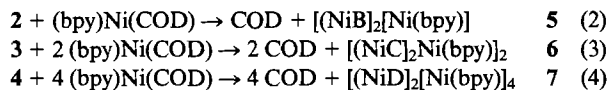
4 ist insofern „überzüchtet“, weil zwar zwei der vier 1-Azadienseitenketten des bimetallischen Komplexes mit zwei Mol CO₂ reagieren, die anderen beiden Arme aber kein Partnermetall besitzen, an dem sich eine CO₂-Reaktion abspielen könnte.

1-Azadienkomplexe mit Kupfer(I), die wie Nickel(0) ein d¹⁰-System enthalten, sind als mögliche Ausgangsverbindungen zur Aktivierung von CO₂ via Carbamatbildung ebenfalls in die Untersuchungen mit einbezogen worden. Die Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß **8–10** gegenüber CO₂ inaktiv sind, obwohl z. B. im Cu(I)-Komplex **8** die Koordination der Stickstoffatome am Zentralatom in gleicher Weise erfolgt wie im festen Zustand der Nickel(0)-Verbindung **3**, die den gleichen Liganden enthält [3 N-Liganden umgeben Cu(I), die vierte Koordinationsstelle wird durch I[–] besetzt^[7]]. Da mit den Cu(I)-Verbindungen keine Carbamatkomplexe gebildet werden, läßt sich Acetophenon auch nicht carboxylieren.

Bildung von Oligonickel(0)-azadienkomplexen, Verlagerung der CO₂-Speicherplätze an die Peripherie und Änderung der CO₂-Speicherkapazität

Die Verbindungen **3** und **4** können nicht nur als CO₂-Fänger fungieren, sondern sind auch in der Lage, andere

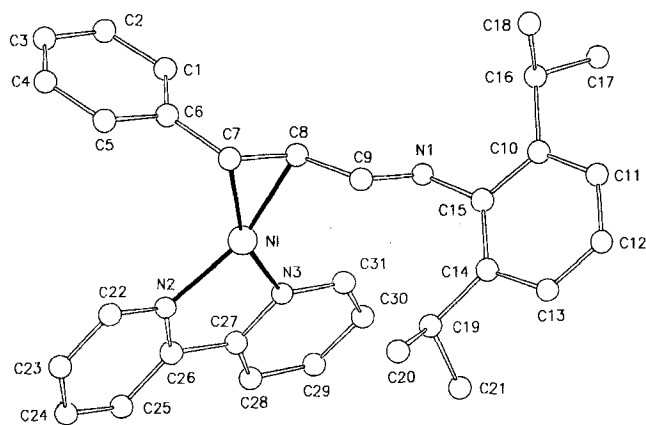
Metalle oder Metallkomplexfragmente aus Lösungen „einzufangen“. Auf diese Weise läßt sich eine Vielzahl von Oligometall-Komplexen synthetisieren. Das (bpy)Ni(0)-Fragment [aus (bpy)Ni(COD)] reagiert z. B. mit 2–4 gemäß:



zu sehr schwerlöslichen, stark luftempfindlichen Oligometall-Komplexen, die nicht als Einkristalle gewonnen werden konnten und deren NMR-Messungen auf Grund der zu geringen Löslichkeit bei hoher Zersetzlichkeit nicht möglich waren. Ein Vergleich mit monomeren (bpy)Ni(1-azadien)-Komplexen erlaubt aber doch, die Koordination des (bpy)Ni(0)-Fragments festzulegen.

So setzt sich der Komplex (bpy)Ni(COD) unter Abspaltung von COD mit 1-Azadienen des Typs A in einer 1:1-Reaktion zu metallorganischen Verbindungen um, in denen nur der Olefinteil des Azaolefins koordiniert, wie aus IR-Messungen geschlossen werden kann^[8]. Das Strukturprinzip der Verbindung (bpy)Ni(zimtaldehyd-*N*-(2,6-diisopropyl-phenylimin) (**11**) konnte darüber hinaus durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. In **11** wird das Nickelatom von den beiden Stickstoffatomen des Bipyridyl-Liganden und der olefinischen Doppelbindung des 1-Azadiens planar koordiniert (Abb. 6). Die Abweichungen von der idealen Ebene durch Ni, N2, N3, C7 und C8 betragen nur wenige pm (Ni 6.7, N2 0.3, N3 3.5, C7 4.3, C8 1.4 pm). Es besteht keine Bindungsbeziehung zwischen dem Nickelatom und der CN-Doppelbindung des Azadienliganden (Ni–C9 2.728, Ni–N1 3.628 Å, Abb. 6). Die Bindung C7–C8 ist durch die Koordination an das Nickelatom stark aufgeweitet. Der 1-Azadienligand weist eine *s-trans*-Konfiguration bezüglich der Bindung C8–C9 auf. Der Phenylring und die 1-Azadien-Gruppierung liegen in einer Ebene, während der 2,6-Diisopropylphenylrest auf Grund der sperrigen

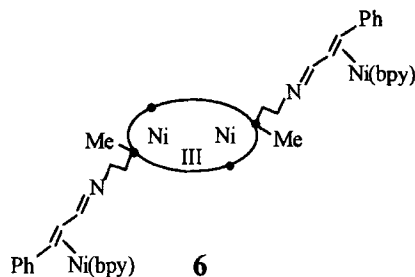
Abb. 6. Molekülstruktur von **11** und Numerierung der Atome, ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–N(2) 1.931(6), Ni–N(3) 1.907(6), Ni–C(7) 1.948(7), Ni–C(8) 1.949(7), N(1)–C(15) 1.423(9), N(1)–C(9) 1.273(9), C(9)–C(8) 1.44(1), C(8)–C(7) 1.45(1), C(7)–C(6) 1.47(1), N(2)–Ni–N(3) 84.2(2), N(2)–Ni–C(7) 117.2(3), N(2)–Ni–C(8) 160.9(3), N(3)–Ni–C(7) 157.4(3), N(3)–Ni–C(8) 114.3(3), C(7)–Ni–C(8) 43.8(3), C(9)–N(1)–C(15) 118.8(6), C(8)–C(9)–N(1) 123.4(7), C(7)–C(8)–C(9) 120.2(7), C(6)–C(7)–C(8) 123.1(7)



Substituenten in *ortho*-Position um 50.59° aus dieser Ebene gedreht ist. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen ansonsten den Erwartungen (Abb. 6).

Unter Zuhilfenahme dieser Ergebnisse kann für **6** und **7** auf ein gleichartiges Koordinationsprinzip der Azadienseitenketten an das (bpy)Ni-Fragment geschlossen werden. Abb. 7 zeigt schematisch die Strukturvorstellung für die Verbindung **6**, die – in Übereinstimmung mit dieser Annahme – 2 Mol CO₂ pro Mol (bpy)Ni-Einheit an peripheren Positionen fixiert, das allerdings nicht auf Verbindungen mit aktiven C–H-Bindungen übertragen werden kann. Damit zeigt **6** ein gleichartiges Reaktionsverhalten wie die monomere Modellverbindung **11** und analoge Verbindungen, die pro (bpy)Ni-Einheit ein Mol CO₂ fixieren, aber nicht auf C–H-Bindungen übertragen können.

Abb. 7. Vorstellung über das Strukturprinzip in **6**. Die dargestellte Ellipse symbolisiert den bimetallichen Achtring von **3** mit jeweils 2 koordinierten N-Atomen, die als Punkte dargestellt sind



7 hat vier „Speicherplätze“ für CO₂ an der Peripherie und nimmt auch ein Mol CO₂ pro (bpy)-Ni-Einheit auf – also insgesamt vier Mol CO₂ pro Mol hexanuclearer Komplex. Die Ursache für die Inaktivität von **5** gegenüber CO₂ dürfte in folgendem liegen: Die freien Elektronenpaare der 1-Azadienstickstoffatome, die zur Fixierung von CO₂ unter Carbamatbildung benötigt werden, sind als Bestandteile des bimetallichen Achtrings durch Koordination am Nickel(0) blockiert und stehen daher zur Reaktion mit CO₂ nicht mehr zur Verfügung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß folgende Ansprüche an das Metallzentrum gestellt werden müssen, damit CO₂ fixiert wird:

Das Metall muß sich in einer koordinativen Umgebung befinden, die durch Donorligandatom genügend elektronenreich ist. Eine oxidative Kopplung des CO₂ unter Wechsel der Oxidationszahl des Zentralatoms um +2-Einheiten kann dann erfolgen, wenn außerdem eine 1-Azadieneinheit vorhanden ist, die nicht mit dem Stickstoffatom am Metallzentrum koordiniert, also entweder mit der olefinischen Doppelbindung gebunden ist oder unkoordiniert vorliegt.

Damit CO₂ auf organische Substrate übertragen werden kann, muß der gebildete cyclische N-Carboxylatkomplex thermisch so stabil sein, daß die CO₂-Eliminierung im Vergleich zur C–H-Carboxylierung langsam ist. Das wird am besten dann erreicht, wenn intern im Liganden vorhandene 1-Azadienseitenketten mit CO₂ diese cyclischen Carbamate bilden können.

Für die Förderung der Arbeit danken wir der *Max-Planck-Gesellschaft* (Arbeitsgruppe CO₂-Chemie an der Universität Jena) und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik: Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Reaktionen, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, unter Argon als Schutzgas mittels Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (THF, Ether) wurden vor der Verwendung mit Natrium/Benzophenon von Wasser und Sauerstoff befreit. – IR: System 2000 (Fa. Perkin-Elmer) KBr-Scheiben mit Nujolverreibung (Schichtdicke 8.1 mm). – NMR: AC 200 I (Fa. Bruker) (interner Standard HMDS). – Elementaranalyse: Metallwerte komplexometrisch, C,H,N-Werte durch Verbrennungsanalyse.

Synthesvorschriften

1 wurde nach Lit.^[5], **2** gemäß Lit.^[1] hergestellt.

Ligand C: 22.2 g (0.16 mol) frisch destillierter Zimtaldehyd werden in 125 ml Benzol gelöst. Bei 5°C tropft man unter Rühren 9.84 g (0.084 mol) *N*-(2-Aminoethyl)-*N*-methylethylendiamin zu. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur trennt man das entstandene Wasser ab und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Zurück bleibt ein gelbes Öl. Zugabe eines Petrolether/Ethergemisches (3:1) und Kühlung auf –20°C bewirkt das Auskristallisieren des Produktes, welches durch Filtration (in der Kälte!) isoliert werden kann. Das gelblich-weiße Pulver schmilzt bei Raumtemperatur zu einem hellgelben Öl. Ausb. 18.6 g (64%). – IR (pur): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹, 3070, 3027 (–C–H), 1636 (C=N), 1621 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (CH₃), 2.72 (q, 4H, CH₂), 3.65 (CH₂), 6.9 d, 4H, CH=), 7.3–7.5 (m, 10H, Phenyl-H), 8.0 (m, 2H, N=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.4 (C=N), 141.4 (C=C), 135.7, 128.9, 128.7, 128.2, 127.1 (Phenyl, C=C), 59.3, 58.1 (CH₂), 43.0 (CH₃). – C₂₃H₂₇N₃ (345.49): ber. C 80.00, H 7.83; gef. C 79.0, H 7.69.

Ligand D: 19.8 g (0.15 mol) frisch destillierter Zimtaldehyd werden in 100 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 5°C unter Rühren 7.3 g (0.5 mol) Tris(2-aminoethyl)amin zugetropft. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe noch eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen und aus Benzol umkristallisiert: Ausb. 19.1 g (78%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1638 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.6 (CH₂), 2.85 (CH₂), 7.5 (CH=N), 6.8–7.0 (CH=CH), 7.2–7.5 (Phenyl-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 163.6 (C=N), 141.5, 135.6, 129.0, 128.0, 128.7, 127.2 (Phenyl-C, C=C), 59.6, 55.5 (CH₂). – C₃₃H₃₆N₄ (488.4): ber. C 81.15, H 7.37, N 11.47; gef. C 81.02, H 7.27, N 11.31.

3: Zu einer Lösung von 3.15 g (11 mmol) Ni(COD)₂ in 75 ml THF tropft man bei –30°C langsam unter Rühren eine Lösung von 3.95 g (11 mmol) des Liganden **C** in 50 ml THF. Man kann einen Farbwechsel von Gelb über Orangerot bis Tiefblau beobachten. Nach allmählichem Erwärmen auf Raumtemperatur und vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. über eine Kälte destillation bis fast zur Trockne entfernt. Die Zugabe von 100 ml Ether bewirkt das Ausfallen des Rohproduktes, das durch Filtration über eine G3-Fritte abgetrennt wird. Durch erneutes Lösen in THF, Filtration über Kieselgur und anschließende Ether-Zugabe erhält man die reine Verbindung: Ausb. 3.74 g (80.9%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1636 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 8.35 (m, 2H, N=CH), 7.59–6.34 (m, 28H, Phenyl-H, CH=N, CH=), 5.89 (t, 2H, CH=CH Koord.), 3.31 (m, CH₂), 2.95 (s, 6H, CH₃), 2.61 (m,

CH₂), 2.1 (?). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 158.0 (C=N), 150.7, 150.3, 138.9, 133.2, 131.9, 129.7, 128.9, 127.6, 127.1, 123.8, 120.3 (Phenyl-C, C=C, C=N), 61.9, 60.4, 60.0, 54.9, 54.5, 46.3 (CH₂), 43.6 (CH₃). – C₄₆H₅₄N₆Ni₂ (808.4): ber. Ni 14.5, N 10.4; gef. Ni 14.4, N 9.1.

4: Zu 1.65 g (6 mmol) Ni(COD)₂ in 80 ml THF werden bei –20°C 3.15 g (6.4 mmol) Ligand **D** in 50 ml THF zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort dunkelblau. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h gerührt und anschließend das THF bis auf 30 ml abdestilliert. Zu der erhaltenen Lösung werden 100 ml Ether gegeben, und der ausgefallene Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert. Durch erneutes Lösen der Verbindung in THF, Filtration der THF-Lösung und Ausfällung mit Ether und anschließender Trocknung im Vakuum erhält man den reinen Komplex; Ausb. 1.84 g (56%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1640 cm⁻¹ (C=N), 1616 (C=N), 1598 (C=C). – ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 2.61 (CH₂), 2.78 (CH₂), 3.3, 3.5 (CH₂), 6.4–7.6 (Phenyl-H, HC=). – ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 163.0 (C=N), 152.8 (C=N), 150.2, 138.6, 138.3, 131.5, 129.5, 129.1, 129.0, 128.9, 127.8, 127.3, 123.7, 120.3 (Phenyl-C, C=C), 60.5, 58.7, 54.5, 34.3 (CH₂). – C₆₆H₇₂N₈Ni₂ (1094.2): ber. Ni 10.7, N 10.2; gef. Ni 10.6, N 9.9.

5: 0.12 g (0.33 mmol) **2**^[1] werden in 30 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 0.14 g (0.43 mmol) (bpy)Ni(COD) versetzt. Nach 20stündigem Rühren wird etwas THF i. Vak. entfernt, danach werden 20 ml Ether hinzugefügt. Nach Filtration erhält man ein tiefblaues, luftempfindliches Pulver. Ausb. 0.11 g (58%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1634 cm⁻¹ (C=N). – C₅₂H₅₂N₆Ni₃ (937.1): ber. Ni 18.89; gef. Ni 18.5.

6: 0.29 g (0.9 mmol) (bpy)Ni(COD) werden in 30 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur gibt man langsam eine Lösung von 0.36 g (0.9 mmol) **3** in 50 ml THF zu. Man läßt 8 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Allmählich fällt ein schwarzblauer feiner Niederschlag aus, der durch Filtration über eine G4-Fritte isoliert werden kann. Nach Waschen mit Ether und Trocknen i. Vak. erhält man ein schwarzblaues, pyrophores Pulver. Ausb. 0.37 g (74%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ (C=N), 1589 (C=C). – C₆₆H₇₀N₁₀Ni₄ (1238.1): ber. Ni 18.9, C 64.00, H 5.40; gef. Ni 18.3, C 63.48, H 5.91.

7: Analog zu **5** werden 3.3 mmol (bpy)Ni(COD) in 50 ml THF mit 1.65 mmol **4** in 70 ml THF umgesetzt. Nach Einengen auf ca. zwei Drittel wird mit 30 ml Ether versetzt. Extrem luftempfindliches schwarzblaues pyrophores Pulver; Ausb. 1.24 g (77%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1616 cm⁻¹, 1610 (C=N). – C₁₀₆H₁₀₄N₁₆Ni₆ (1954.2): ber. Ni 18.0, C 65.15, H 5.36; gef. Ni 17.5, C 64.32, H 6.02.

8: 1.9 g (10 mmol) CuI werden in 40 ml THF suspendiert und mit einer Lösung von **C** in 30 ml THF innerhalb von 30 min versetzt. Nach 5stündigem Rühren wird vom Niederschlag filtriert und mit THF und Ether gewaschen. Einkristalle werden durch Umkristallisation aus Aceton erhalten. Ausb. 3.1 g (70%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1629 cm⁻¹, 1597 (C=N). – C₂₃H₂₇CuIN₃ (536.2): ber. Cu 11.9, N 7.84; gef. Cu 11.61, N 8.03.

9: Zu 1.48 g (15 mmol) CuCl, suspendiert in 40 ml THF, wird eine Lösung von 7.33 g (15 mmol) von **D** in 30 ml THF innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 5stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom orangefarbenen Niederschlag filtriert. Ausb. 6.2 g (70%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1629 cm⁻¹ (C=N), 1606 (C=C). – C₃₃H₃₆ClCuN₄ (587.4): ber. Cu 10.8, N 9.53; gef. Cu 9.9, N 8.9.

10 wird analog aus CuCl und **E** hergestellt.

11: 570 mg (2.07 mmol) Ni(COD)₂, 610 mg (2.1 mmol) **A** (R = *i*Pr) und 320 mg (2.08 mmol) bpy werden in ca. 30 ml Ether 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von gelborange nach tiefgrün. Nach 2 h wird das Produkt abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. (Ausb.

750 mg, 72%). Nach Umkristallisation aus THF bei 0°C erhält man **11** in Form von dunklen rhombischen Kristallen. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1633 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1616 (m), 1599 (s), 1583 (vs), 1561 (s). – ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.0$ (d, 12H, ³J_{HH} = 3.7 Hz), 3.26 (m, 2H), 6.9–8.0 (m, 19H). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): $\delta = 24.0, 28.2, 121.2, 121.9, 122.8, 123.0, 124.3, 125.2, 125.9, 127.8, 136.1, 137.2, 138.7, 146.3, 149.8, 150.8, 155.9, 157.0$. – C₃₁H₃₃N₃Ni × 0.5 THF: ber. C 73.08, H 6.88, Ni 10.92; gef. C 71.97, H 7.02, Ni 9.86.}

Umsetzungen mit CO₂ zur Messung der CO₂-Aufnahme: In einen 100-ml-Kolben mit 50 ml THF, gesättigt mit CO₂, wurde die jeweilige Komplexverbindung in einem abgeschlossenen Glasröhrchen hinzugefügt, dann eine Gasbürette, gefüllt mit Reinst-CO₂ abgeschlossen, und das Reaktionsgefäß so lange bei 25°C thermostatiert, bis sich das CO₂-Gleichgewicht Lösung/Gas eingestellt hatte. Nach dem Zerschlagen des Glasröhrchens konnte die CO₂-Aufnahme in ihrer zeitlichen Abhängigkeit verfolgt werden (Ergebnisse s. Tab. 1).

Carboxylierungsreaktionen mit Acetophenon: 1.38 mmol der Komplexverbindung wurden in 100 ml DMF oder THF gelöst bzw. suspendiert. Nach Sättigen der Lösung mit CO₂ wird bis zum vollständigen Umsatz mit CO₂ gerührt. Danach werden 0.18 g (1.5 mmol) Acetophenon hinzugegeben. Die Mischung wird 5 h auf 65°C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird bei 0°C langsam in etwa 30 ml wässriger Salzsäure gegeben und auf Raumtemperatur gebracht. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase 5mal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 5mal mit je 25 ml 2%iger wässriger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Anschließend säuert man die wässrige Phase langsam an, extrahiert erneut mit Ether und trocknet die etherische Phase über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Ethers wird der weiße Feststoff NMR-spektroskopisch identifiziert. Ausb. (Benzoylessigsäure) aus **3** + CO₂: 15%, **4** + CO₂ 20%, **8** + CO₂ ca. 20%.

Kristallstrukturanalysen: **1** wurde aus THF/Pentan gemäß Lit.^[5] in Form schwarzer, metallisch glänzender Quader kristallisiert (Kristalldaten: Tab. 2, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel: Abb. 2), **3** aus einem THF/Ethergemisch (schwarzblaue Nadeln). Für **3** wurden die Phenylringe als starre starke Gruppen mit einem Abstand von 1.390 Å berechnet (Kristalldaten: Tab. 2, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel: Abb. 3). **11** wurde als tiefschwarze Kristalle aus THF/Pentan erhalten. Wegen schlechter Kristallqualität sowie eines stark fehlgeordneten THF-Moleküls, das nicht anisotrop verfeinert werden konnte, konvergiert die Verfeinerung bei dem angegebenen hohen R-Werten (Kristalldaten: Tab. 2, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Abb. 6).

Die Lösung erfolgte mit SHELXL-86^[9], direkte Methoden; die Full-Matrix-Least-Square-Verfeinerung gegen F_o² mit SHELXL-

93^[10]. Die Messungen wurden an einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer durchgeführt.

Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58713, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Kristalldaten und Strukturlösung für die Verbindungen **1**, **3** und **11**

Verbindung	1	3	11
Formel	C ₆₆ H ₅₂ N ₄ Ni ₂	C ₄₆ H ₃₄ N ₆ Ni ₂	C ₃₁ H ₃₃ N ₃ Ni _{0.5} THF
M	946.6	808.4	542.3
Krist.syst.	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pbcn (No. 60)	P 2 ₁ /n (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [Å]	19.997(4)	11.023(3)	9.430 (1)
b [Å]	13.018(2)	18.485(4)	10.057(2)
c [Å]	18.358(4)	24.830(9)	17.085(1)
α [°]	90	90	106.30(1)
β [°]	90	96.52(2)	95.696(8)
γ [°]	90	90	96.09(1)
Z	4	4	2
V [Å ³]	4779(1)	5027(3)	1532.2(4)
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	8.3	7.8	6.6
δ (ber.) [gcm ⁻³]	1.32	1.042	1.176
gem. Refl.	6013	9200	5563
unabh. Refl.	5440	8792	5364
beob. Refl. (I > 2 σ (I))	2383	3067	3947
R1	0.047	0.067	0.095
wR2	0.117	0.193	0.226
T	180 K	180 K	180 K

- [1] [1a] D. Walther, J. Kaiser, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 503, 115–125. – [1b] J. Sieler, D. Walther, O. Lindquist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 119–127.
- [2] C. Müller, L. Stemp, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 105–118.
- [3] [3a] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1987**, 373–374. – [3b] V. Herzog, *Z. Chem.* **1989**, 29, 146.
- [4] D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1529–1536.
- [5] [5a] D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 17–30. – [5b] D. Walther, D. Zeigan, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 403–412.
- [6] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindquist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 289–297.
- [7] D. Walther, K. Hamza, W. Imhof (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [8] E. Dinjus, H. Langbein, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, 229–237.
- [9] G. H. Sheldrick, *SHELXL-86*, ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1986**.
- [10] G. H. Sheldrick, *SHELX-93*, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.

[290/94]