

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 123–130
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

2,2'-DIPYRIDYL-1,5-CYCLOOCTADIENNICKEL(0): KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR

ECKHARD DINJUS* und DIRK WALTHER

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena, Am Steiger 3 (D.D.R.)

JOHANNES KAISER, JOACHIM SIELER und NGUYEN NGOC THANH

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 7010 Leipzig, Liebigstr. 18 (D.D.R.)

(Eingegangen den 7. April 1982)

Summary

2,2'-Dipyridyl-1,5-cyclooctadienenickel(0) is monoclinic (space group $P2_1/c$) with four molecules in the unit cell. The complex has tetrahedral configuration at the central atom with symmetrical bonds to the double bonds of the cycloolefinic ligand and remarkable short Ni—C bonds (2.052 Å). The Ni—N distances are 1.940(4) and 1.936(4) Å. The conformation of the 1,5-cyclooctadiene is a twist boat form. The *R*-value of the structure determination is 0.048.

Zusammenfassung

2,2'-Dipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$). Der Komplex hat tetraedrische Konfiguration um das Zentralatom mit symmetrischen Bindungen zu den C=C-Gruppen des cycloolefinischen Liganden und bemerkenswert kurze Ni—C-Bindungen (2.052 Å). Die Ni—N-Abstände betragen 1.940(4) und 1.936(4) Å. Die Konformation des 1,5-Cyclooctadiens ist eine Twist-Boot-Form. *R*-Wert der Strukturbestimmung 0.048.

Einleitung

Die Vielzahl stöchiometrischer und katalytischer Reaktionen ungesättigter Substrate am Zentralatom Nickel(0) wird u.a. durch die erhebliche Variationsbreite der zur Stabilisierung des Nickels verwendbaren Neutralliganden bestimmt. So sind in der Reihe (COD)Ni(COD), (PPh₃)₂Ni(COD), (dipy)Ni(COD) häufig qualitative Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität gegenüber Olefinen, Heteroolefinen, Kumulenen und Heterokumulenen zu beobachten.

Als Beispiel für derartige Unterschiede kann die Fähigkeit des (dipy)Ni(COD) angeführt werden, aliphatische Aldehyde zu oligomerisieren [1], *N*-Sulfinylamine zu Schwefeldiimiden zu kondensieren [2] und mit Kohlendioxid und einer Vielzahl ungesättigter Substrate oxidative Kopplungsreaktionen unter Metallaringschluss einzugehen [3–5]. Reaktionen, die mit Ni(COD)₂ und (Ph₃P)₂Ni(COD) nicht ablaufen. Andererseits ist (dipy)Ni(COD) im Gegensatz zu Ni(COD)₂ und (Ph₃P)₂Ni(COD) nicht in der Lage, unter milden Bedingungen Diolefine katalytisch in Cyclooligomere umzuwandeln. Stattdessen erfolgt eine stöchiometrische Reaktion unter Komplexbildung der Diene, die reversibel ist [6].

Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten war Anlass, die Molekülstruktur von (dipy)Ni(COD) zu bestimmen und mit der von Ni(COD)₂ zu vergleichen.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Molekülstruktur von 2,2'-Dipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0) ist in Fig. 1 dargestellt. In Fig. 2 ist die für die Wiedergabe der strukturanalytischen Daten gewählte Bezifferung der Atome angegeben. Kristalldaten sind in Tabelle 1, die Atomkoordinaten in Tabelle 2 und die intramolekularen Abstände und Winkel in Tabelle 3 aufgelistet.

(dipy)Ni(COD) liegt in der Elementarzelle als isoliertes Molekül vor. Die Koordination um das Nickelatom ist tetraedrisch. Der Winkel C_s–Ni–C_s (C_s = Mittelpunkt zwischen C(11) und C(12), bzw. C(15) und C(16)) beträgt 89.6°. Der 2,2'-Dipyridylligand ist exakt planar. Der Winkel zwischen den Ebenen N(1), C(1)–C(5) und N(2), C(6)–C(10) beträgt 0.6°. Die maximale Abweichung der Atome von den Ebenen beläuft sich auf 0.008 Å. Der Bindungsabstand zwischen den beiden die Ring verknüpfenden C-Atomen C(5)–C(6) entspricht mit 1.459 Å nahezu einer C_{sp2}–C_{sp2} Einfachbindung von 1.47 Å. Der Chelatfünfring ist

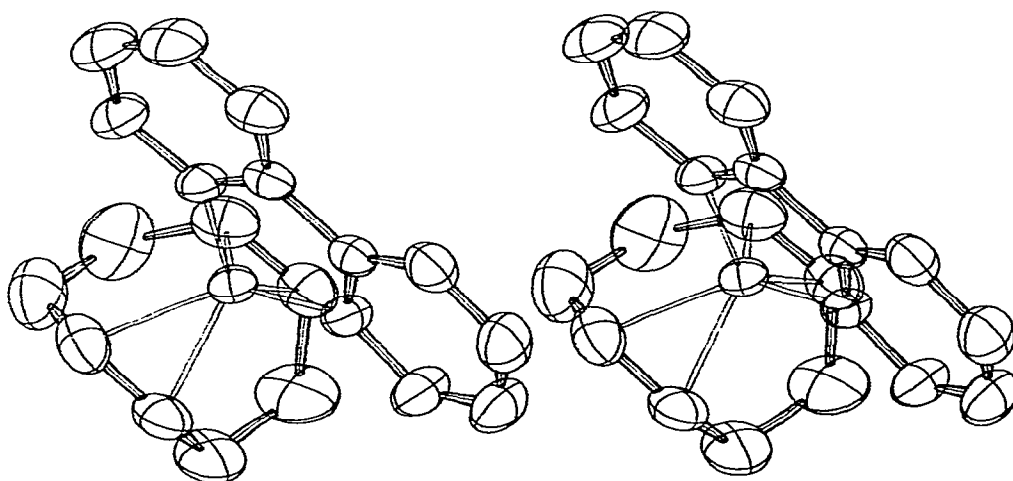


Fig. 1. Molekülstruktur von 2,2'-Dipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0); Stereopaar.

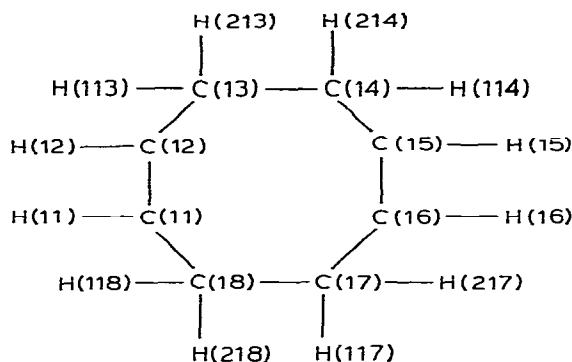
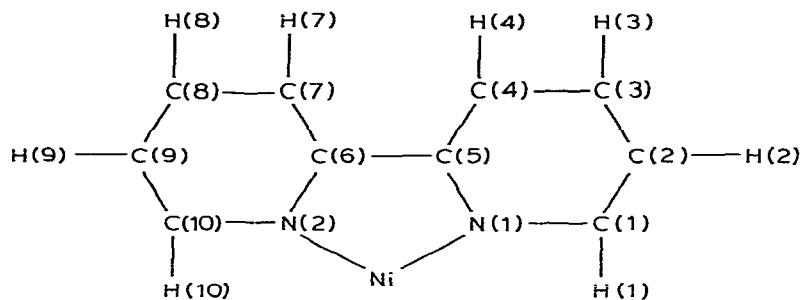


Fig. 2. Bezifferung der Atome.

eben und zeigt kaum Abweichungen der relevanten Bindungslängen und -winkel im Vergleich mit bekannten Verbindungen, in denen der Komplexrumpf (dipy)Ni^{II} mit einer planaren Konfiguration um das Zentralatom vorliegt (Tab. 4). Der Einfluss der formalen Oxidationsstufe des Zentralatoms und der Koordinationsgeometrie auf die Bindungsparameter des 2,2'-Dipyridylliganden ist also gering, d.h. 2,2'-Dipyridyl wirkt offenbar in jedem Fall als σ -Donator.

Das 1,5-Cyclooctadien ist mit beiden π -Bindungen symmetrisch an das Zentralatom fixiert. Das führt zu vier gleichen Ni—C-Abständen von 2.052(5) Å. Die beiden Doppelbindungen werden durch die Komplexbildung auf 1.375(8) bzw. 1.388(7) Å aufgeweitet. Ein Vergleich mit Strukturdaten anderer

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON 2,2'-DIPYRIDYL-1,5-CYCLOOCTADIENNICKEL(0)

Summenformel (Molekülmasse)	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ Ni	(323.0)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> 10.311(1) Å, <i>c</i> 14.423(1) Å,	<i>b</i> 10.382(1) Å, β 100.09(1) ^o
Zellvolumen	1520.086 Å ³	
Dichte	<i>d</i> _{ber.} 1.41 g cm ⁻³	<i>d</i> _{gem.} 1.39 g cm ⁻³
Moleküle/Zelle	Z = 4	
Absorptionskoeffizient	Mo-K α	12.57 cm ⁻¹

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON 2,2'-DIPYRIDYL-1,5-CYCLOOCTADIENNICKEL(0) (mit Standardabweichung) ($\times 10^4$)

Atom	x/a	y/b	z/c
Ni(1)	2506(1)	1861(1)	1140(1)
N(1)	763(4)	2133(3)	408(3)
N(2)	1560(4)	656(3)	1800(2)
C(1)	407(6)	2977(5)	-321(4)
C(2)	-867(6)	3081(6)	-793(4)
C(3)	-1839(5)	2321(6)	-536(4)
C(4)	-1512(5)	1461(5)	200(3)
C(5)	-207(4)	1390(4)	658(3)
C(6)	252(4)	554(4)	1462(3)
C(7)	-564(5)	-279(5)	1867(4)
C(8)	-17(6)	-1018(5)	2633(4)
C(9)	1302(6)	-904(5)	2986(4)
C(10)	2065(5)	-77(5)	2561(4)
C(11)	4207(5)	965(5)	931(4)
C(12)	3720(5)	1712(5)	162(4)
C(13)	4237(7)	3036(6)	-24(5)
C(14)	4142(7)	4032(6)	716(4)
C(15)	3282(5)	3668(5)	1413(4)
C(16)	3693(5)	2871(5)	2181(4)
C(17)	5009(7)	2242(7)	2399(5)
C(18)	5356(6)	1368(8)	1661(5)
H(11)	3730	46	1019
H(12)	2909	1337	-356
H(113)	5265	2956	-118
H(213)	3768	3373	-702
H(114)	5126	4269	1103
H(214)	3812	4946	389
H(15)	2282	4040	1301
H(16)	3000	2685	2656
H(117)	5116	1725	3091
H(217)	5772	2975	2567
H(118)	5868	525	1990
H(218)	6095	1831	1315
H(1)	0.1168	0.3587	-0.0531
H(2)	-0.1114	0.3767	-0.1377
H(3)	-0.28570	0.2405	-0.0902
H(4)	-0.2266	0.0830	0.0417
H(7)	-0.1616	-0.0345	0.1582
H(8)	-0.0630	-0.1667	0.2965
H(9)	0.1755	-0.1468	0.3595
H(10)	0.3122	0.0007	0.2855

Nickel(0)-Komplexe mit 1,5-Cyclooctadien als Chelatliganden zeigt einige bemerkenswerte Unterschiede (Tab. 5). Die Ni—C-Bindung ist signifikant kürzer als in allen anderen Nickel(0)-Komplexen mit COD als Chelatliganden. Das kommt auch in der Verringerung des Winkels C_s —Ni— C_s zum Ausdruck. In diesen Werten spiegelt sich die starke σ -Donatorwirkung des 2,2'-Dipyridyls wieder, die zu einer verstärkten π -Rückbindung und damit zu einer Verkürzung der Ni—C-Bindung führt. Eine signifikante Vergrößerung der C=C-Bindungslänge im Vergleich zu den anderen in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen wird allerdings nicht registriert.

Die Verkürzung der Ni—C-Bindungslänge korreliert mit den gefundenen

TABELLE 3

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in Å) UND WINKEL (in °) (mit Standardabweichung) VON 2,2'-DIPYRIDYL-1,5-CYCLOOCTADIENNICKEL(0)

Abstände		Winkel	
Ni(1)—N(1)	1.940(4)	N(1)—Ni(1)—N(2)	82.1(2)
Ni(1)—N(2)	1.936(4)	N(1)—Ni(1)—C(15)	105.3(2)
Ni(1)—C(12)	2.050(5)	N(1)—Ni(1)—C(16)	134.5(2)
Ni(1)—C(11)	2.055(6)	N(2)—Ni(1)—C(12)	135.3(2)
Ni(1)—C(15)	2.050(5)	N(2)—Ni(1)—C(11)	107.2(2)
Ni(1)—C(16)	2.051(5)	Ni(1)—N(1)—C(1)	127.6(3)
N(1)—C(1)	1.368(6)	Ni(1)—N(1)—C(5)	115.3(3)
N(1)—C(5)	1.360(6)	C(1)—N(1)—C(5)	117.2(4)
N(2)—C(6)	1.355(6)	Ni(1)—N(2)—C(6)	115.4(3)
N(2)—C(10)	1.362(6)	Ni(1)—N(2)—C(10)	127.1(3)
C(1)—C(2)	1.374(8)	C(6)—N(2)—C(10)	117.5(4)
C(2)—C(3)	1.377(8)	N(1)—C(1)—C(2)	122.4(5)
C(3)—C(4)	1.382(8)	C(1)—C(2)—C(3)	119.9(5)
C(4)—C(5)	1.393(7)	C(2)—C(3)—C(4)	119.1(5)
C(5)—C(6)	1.459(6)	C(3)—C(4)—C(5)	118.9(5)
C(6)—C(7)	1.404(7)	N(1)—C(5)—C(4)	122.6(4)
C(7)—C(8)	1.382(7)	N(1)—C(5)—C(6)	113.4(4)
C(8)—C(9)	1.371(8)	C(4)—C(5)—C(6)	124.1(4)
C(9)—C(10)	1.378(8)	N(2)—C(6)—C(5)	113.8(4)
C(11)—C(12)	1.375(8)	N(2)—C(6)—C(7)	121.9(4)
C(11)—C(18)	1.500(9)	C(5)—C(6)—C(7)	124.2(4)
C(12)—C(13)	1.515(9)	C(6)—C(7)—C(8)	119.0(5)
C(13)—C(14)	1.500(9)	C(7)—C(8)—C(9)	119.2(5)
C(14)—C(15)	1.501(8)	C(8)—C(9)—C(10)	119.7(5)
C(15)—C(16)	1.388(7)	N(2)—C(10)—C(9)	122.7(5)
C(16)—C(17)	1.489(9)	C(12)—C(11)—C(18)	122.7(5)
C(17)—C(18)	1.489(10)	C(11)—C(12)—C(13)	124.4(5)
		C(12)—C(13)—C(14)	115.6(5)
		C(13)—C(14)—C(15)	115.0(5)
		C(14)—C(15)—C(16)	123.4(5)
		C(15)—C(16)—C(17)	124.7(5)
		C(16)—C(17)—C(18)	116.2(6)
		C(17)—C(18)—C(11)	114.4(6)

chemischen Verschiebungen [10–13] der olefinischen C-Atome im ^{13}C -Spektrum. Die kurzen Ni—H-Abstände von 2.309 Å führen zu einer starken Hochfeldverschiebung des Signals der Protonen an den koordinierten olefinischen Gruppen in ^1H -NMR-Spektrum [7]. Zur Charakterisierung der Konformation des Cyclooctadienringes [14,15] wurden die Torsionswinkel $\omega(\text{C—C—C—C})$ und $\omega(\text{C=C—C—C})$ berechnet. Sie ergeben für $\omega(\text{C—C—C—C})$ einen Wert von 13.8 und 16.0° und für $\omega(\text{C=C—C—C})$ 60.9 und 83.3°. In den beiden COD-Komplexen [10,11] betragen die $\omega(\text{C—C—C—C})$ 24–30°. Die Torsionswinkel des COD in (dipy)Ni(COD) zeigen nur eine leicht verzerrte Boots-Form, die für die Komplexbildung die sterisch günstigste Konformation darstellt.

Experimentelles

Die Darstellung des (dipy)Ni(COD) erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Ni(COD) $_2$ und 2,2'-Dipyridyl in Benzol [16]. Die blauviolett

(Fortsetzung s. S. 130)

TABELLE 4
 ABSTÄNDE UND WINKEL DES 2,2'-DIPYRIDYLLIGANDEN

Verbindung	Abstände (Å)				Winkel (°)			Lit.
	N-Ni	C(5)-C(6)	N-C(1)	O(1)-C(2)	N-Ni-N	N-C(5)-C(6)		
(dipy)Ni(COD)	1.940(4) 1.936(4)	1.46	1.968	1.374	82.1(2)	113.4(4)	diese Arbeit	
(dipy)Ni(CH ₂) ₄	1.959(3)	1.46	1.96	1.38	81.5		[7]	
(dipy)Ni-L(1) ^a	1.95(1) 1.90(1)	1.46	1.93	1.41	84.1	114	[5]	
(dipy)Ni-L(2) ^b	1.96	1.48	1.96	1.37	81.8	114	[8]	
(dipy)Ni-L(3)(C ₂ H ₅) ^c	2.016(5) 1.907(5)	1.469(9)	1.946(8)		82.5		[9]	

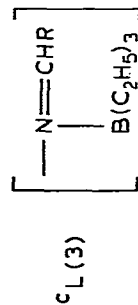
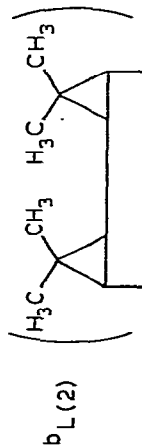
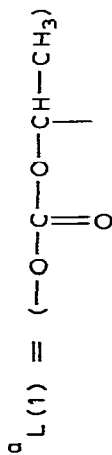


TABELLE 6
 ABSTÄNDE, WINKEL UND EINIGE SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON NICKEL(O)-KOMPLEXEN

Verbindung	Abstände (Å)		Winkel (°) C ₅ -Ni-C ₅ ^d	¹ H-NMR (ppm)		¹³ C-NMR (ppm) C=C	Lit.
	Ni-C	C=C		H-C=C	H-C=C		
(dipy)Ni(COD)	2.052(6)	1.388(7) 1.375(8)	89,6	3,9 ^a	82,1 ^a	diese Arbeit	
Ni(COD) ₂	2.12 ± 0.02	1.41 1.37	<i>b</i>	4,3	89,7	[10,13]	
(COD)Ni-Durochinon	2.10 ± 0.01	1.325	94	3,75	<i>b</i>	[11]	
(COD) ₂ Ni ₂ -Tolan	2.105	1.367	91,2	<i>b</i>	<i>b</i>	[12]	
(COD)Ni(L) ^c	2.11 2.083	1.374	<i>b</i>	6,22 4,55	86,2 91,3	[13]	
COD (frei)	---	1.341	---	5,48	128,7	[13]	

^a Lit. 8, ^b Nicht bestimmt, ^c L = (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien, ^d C₅ = Mittelpunkt der koordinierten C=C-Doppelbindungen.

Kristalle haben prismenförmigen Habitus und sind diamagnetisch.

Die kristallographischen Parameter (Tab. 1) und Intensitätsdaten wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) erhalten unter folgenden experimentellen Bedingungen:

Graphit-Monochromator; Mo- K_{α} -Strahlung; λ 0.71609 Å; ω -2 θ -scan; θ_{\min} 1°; θ_{\max} 35°; 2 θ -scan (0.6 + 0.2 tg θ)°, maximale scan-Zeit 10 s oder 5000 Zählungen; Zahl der vermessenen Reflexe 3648, davon 2615 mit $I \geq 2 \sigma(I)$ als beobachtet ausgewählt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mittels Schweratommethode gelöst. Die Least-squares Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren (Block-Diagonal-Verfahren) führte zu einem R -Wert von 0.12. Minimalisiert wurde die Funktion $\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ unter Verwendung des Wichtungsschemas $\omega = 1 / \{1 + [(|F_o| - P_2) / P_1]^2\}$ mit der Parametern $P_1 = 32.1$ und $P_2 = 16.0$, mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde ein R -Wert nach zwei Zyklen von 0.065 erreicht. Eine Differenzfouriersynthese ermöglichte die Lokalisierung aller Wasserstoffatome. Zwei weitere Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und festgehaltenen Temperatur- und Ortsparametern für die Wasserstoffatome ergab einen abschliessenden R -Wert von 0.048. Alle Rechnungen erfolgten mit der NRC-Programmibibliothek [17]. Die Ortsparameter sind in Tabelle 2 angegeben; die intramolekularen Abstände in Tabelle 3.

Thermische Parameter, beobachtete und berechnete Strukturparameter können von den Autoren angefordert werden.

Literatur

- 1 D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., 440 (1977) 22.
- 2 D. Walther, E. Dinjus und H. Wolf, Z. Chem., 19, (1979) 381.
- 3 D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 21, (1981) 415.
- 4 E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 483 (1981) 63.
- 5 J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, J. Organometal. Chem., 224 (1982) 81.
- 6 E. Dinjus und D. Walther, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 P. Binger, M.J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., 135 (1977) 405.
- 8 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., B, 34, 1289 (1979).
- 9 H. Hoberg, V. Goetz, C. Krüger, J. Organometal. Chem., 169 (1979) 219.
- 10 H. Dierks und H. Dietrich, Z. Kristallogr., 122, (1965) 1.
- 11 M.D. Glick und L.F. Dahl, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 200.
- 12 V.W. Day, S.S. Abdel-Meguid, S. Debastani, M.G. Thomas, W.R. Pretzer und E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 8289.
- 13 C. Krüger, J.C. Sekutowski, H. Hoberg und R. Krause-Göing J. Organometal. Chem., 141 (1977) 141.
- 14 J.D. Dunitz und J. Waser, J. Amer. Chem. Soc., 94, (1972) 5645.
- 15 N.L. Allinger und J.T. Sprague, Tetrahedron, 31 (1975) 21.
- 16 (a) E. Dinjus, Dissertation Jena (1973); (b) E. Dinjus, I. Gorski, E. Uhlig und H. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 78.
- 17 F.R. Ahmed, S.R. Hall, M.E. Pippy und C.P. Saunderson, NRC crystallographic computer programs for the IBM/360 system, National Research Council, Ottawa, 1966.