

KOMPLEXE DES TYPES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_m(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-m})_n$ ($n = 2, 3, 4$; $m = 3, 2, 1$)

A. HENGELFELD und R. NAST *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Februar 1983)

Summary

The properties of the complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_m(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-m})_n$ ($n = 2, 3, 4$; $m = 3, 2, 1$) are described. The complex $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3)_4$ is also formed by the reduction of NiX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) with an excess of $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$. A weak π -acidity of the alkynylphosphines falling in the series $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{PC}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ is inferred from the trend of the force-constants f_{CO} .

Zusammenfassung

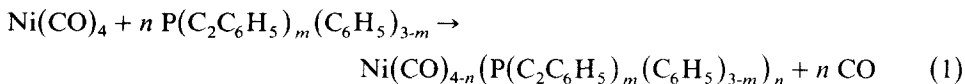
Die Eigenschaften der Komplexe des Typs $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_m(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-m})_n$ ($n = 2, 3, 4$; $m = 3, 2, 1$) werden beschrieben. Der Komplex $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3)_4$ entsteht auch durch Reduktion von NiX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit einem Überschuss von $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus dem Gang der Kraftkonstanten f_{CO} wird auf eine schwache π -Acidität der Alkynylphosphine geschlossen, die in Richtung $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{PC}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ abnimmt.

Unter den vielen bekannten Verbindungen des Typs $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 1-4$) sind tertiäre Alkynylphosphine $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CR}')_m\text{R}_{3-m}$ ($m = 1, 2, 3$) als Liganden bisher nur in den Komplexen $\text{NiCO}(\text{PC}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ [1], $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ [2] und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PC}_2\text{R}'(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ ($\text{R}' = \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})$) [3] vertreten. Nachstehend werden die Verbindungen $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph})_2$ und $\text{NiCO}(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_m\text{Ph}_{3-m})_n$ sowie die totalsubstituierten Produkte $\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_m\text{Ph}_{3-m})_4$ ($m = 3, 1$) erstmals beschrieben.

Darstellung und Eigenschaften

Alle Komplexe wurden aus Lösungen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Ethanol durch Sub-

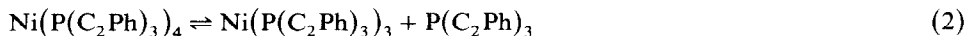
stitutionsreaktionen gemäss Gl. 1 dargestellt.



(Ia: $n = 2$, $m = 3$; Ib: $n = 2$, $m = 2$; Ic: $n = 2$, $m = 1$; IIa: $n = 3$, $m = 3$; IIb: $n = 3$, $m = 2$; IIc: $n = 3$, $m = 1$; IIIa: $n = 4$, $m = 3$; IIIb: $n = 4$, $m = 1$)

Die Komponenten von Gl. 1 reagieren schon bei Raumtemperatur oder mässig erhöhter Temperatur spontan miteinander, wobei die Reaktivität der Phenylethynylphosphine bei gleicher Temperatur mit wachsendem m steigt. Die gasanalytische Bestimmung des bei der Reaktion zwischen Ni(CO)_4 und überschüssigem $\text{P(C}_2\text{Ph)Ph}_2$ in siedendem Ethanol entwickelten CO hat gezeigt, dass 2 Mol CO in weniger als 1 Min, das 3. Mol CO innerhalb von 15 Min entbunden werden, die Darstellung des totalsubstituierten IIIb aber eine dreitägige Reaktionszeit erfordert. Bemerkenswerterweise ist IIIa auch durch mehrtägige Umsetzung von NiBr_2 oder NiI_2 mit $\text{P(C}_2\text{Ph)}_3$ in siedendem Ethanol ohne Zusatz eines Reduktionsmittels darstellbar. Dabei wurde statt des zunächst erwarteten $(\text{PhC}_2)_3\text{PO}$ dünnschichtchromatographisch eine Fülle anderer, nicht identifizierter Produkte gefunden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von IIIa in THF zeigt neben dem Resonanzsignal des Komplexes bei -55.3 ppm auch den schwächeren Peak des unkoordinierten $\text{P(C}_2\text{Ph)}_3$ bei -89 ppm [4]. Offenbar liegt das Dissoziationsgleichgewicht (Gl. 2) vor, ähnlich dem Verhalten vieler anderer Verbindungen des Typs $\text{Ni(PR}_3)_4$ [5].



Auch die Verbindungen Ia–Ic und IIa–IIc sind in Lösung (z.B. CH_2Cl_2) unbeständig und neigen, wie ihre IR-Spektren erkennen lassen, zu Dismutationsreaktionen. Ihre Reindarstellung gelingt deshalb nur aus Ethanol, in dem sie praktisch unlöslich sind. Die z.T. kristallinen, hydrophoben und diamagnetischen Komplexe sind gelb, wobei die Farbintensität mit steigendem Gehalt an C_2Ph -Gruppen zunimmt (Ic blassgelb, IIIa goldgelb). Alle sind luft- und feuchtigkeitsbeständig, aber lichtempfindlich.

IR-spektroskopische Befunde und Bindungsfragen

Die IR-Spektren (Tab. 1) der pseudotetraedrischen Komplexe Ia–IIc zeigen in Lösung die von der Theorie geforderte Zahl von $\nu(\text{CO})$ -Banden, nämlich 2 der Rasse A_1 und B_1 für die Dicarboxylverbindungen Ia–Ic (Punktgruppe C_{2v}) und 1 der Rasse A_1 für die Monocarboxylkomplexe IIa–IIc (C_{3v}). Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (A_1) und die daraus berechneten Kraftkonstanten f_{CO} (Tab. 2) der Dicarboxylverbindungen liegen durchweg bei höheren Werten als die der Monocarboxylkomplexe. Dies entspricht dem Verhalten vieler anderer phosphinhaltiger Komplexe des Typs $\text{Ni(CO)}_{4-n}\text{L}_n$ ($n = 2, 3$), da in $\text{Ni(CO)}_2\text{L}_2$ zur Aufnahme von – die C–O-Bindung schwächenden – Rückbindungen ($d \rightarrow \pi^*$) $_{\pi}$ je 2, in Ni(CO)L_3 nur je 1 CO-Ligand als π -Akzeptoren zur Verfügung stehen. Das in den Typen I und II zu beobachtende Absinken der f_{CO} -Werte in Richtung $a > b > c$ lässt sich mit einer Abnahme des im Vergleich zu CO geringen π -Akzeptorvermögens dieser Phosphine in Richtung $\text{P(C}_2\text{Ph)}_3 > \text{P(C}_2\text{Ph)}_2\text{Ph} > \text{P(C}_2\text{Ph)Ph}_2$ deuten. Die Werte der Tabelle 2, deren

TABELLE 1

IR-AKTIVE $\nu(\text{CO})$ - UND $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) VON Ia–IIc IN CH_2Cl_2 UND IIIa IN KBr (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ra = ramanaktiv)

	$\nu(\text{CO})$	B_1	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
	A_1		
Ia	2031m	1977st	2169sst
Ib	2021m	1961st	2177sst
Ic	2011m	1952st	2169s
IIa	1973s	–	2167sst
IIb	1957m	–	2177st
IIc	1934m	–	2167s
IIIa	–	–	2163m 2170sst,ra

TABELLE 2

KRAFTKONSTANTEN f_{CO} (N m^{-1}) DER KOMPLEXTYPEN $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ UND $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$ ^a

L	$\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$	$\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$
PF_3 [7]	1735	1735
PClPh_2 [8]	1625	1576
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$	1622 (Ia)	1572 (IIa)
$\text{P}(\text{OBu})_3$ [8]	1602	1542
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$	1601 (Ib)	1546 (IIb)
$\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{Ph})$	1585 (Ic)	1510 (IIc)
PPh_3 [8]	1579	
PMe_3 [9]	1569	1493

^a Berechnet mit dem Näherungsverfahren von Cotton und Kraihanzel [6]; Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, Me = CH_3 .

Liganden L mit dem sehr starken π -Akzeptor PF_3 beginnen und dem starken σ -Donor PMe_3 enden, zeigen, dass hinsichtlich der σ -Donor/ π -Akzeptor-Eigenschaften in diesen Komplexen weitgehende Ähnlichkeit zwischen $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$ und PClPh_2 einerseits, $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$ und $\text{P}(\text{OBu})_3$ andererseits sowie zwischen $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$ und PPh_3 besteht.

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen aller Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lage kaum von denen der unkoordinierten Phosphine [4]. Eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem der Ethinylgruppen und dem Metall – wie sie im $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2]$ nachgewiesen wurde [10] – ist somit auszuschliessen.

Experimenteller Teil

Bezüglich der Darstellung der verwendeten Alkynylphosphine und der Durchführung der IR-, Raman- und ^{31}P -NMR-Messungen wird auf die kürzlich gemachten Angaben [4] verwiesen. Alle Umsetzungen wurden unter Lichtausschluss vorgenommen.

$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (Ia). Eine Lösung von 400 mg (1.20 mmol) $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 40 ml Ethanol wurde unter Rühren mit einer Lösung von 131 mg (0.77 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 10 ml Ethanol versetzt und zum Sieden erhitzt. Das ausfallende gelbe Ia

wurde nach 3 Min filtriert, 5 mal mit je 2 ml Ethanol gewaschen und 4 h im Vakuum bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss getrocknet. Ausbeute 60 mg (13%). (Gef.: C, 77.23; H, 2.99; Ni, 7.2; P, 8.3. $C_{50}H_{30}O_2NiP_2$ ber.: C, 76.66; H, 3.86; Ni, 7.49; P, 7.91%.)

$Ni(CO)_2(P(C_2C_6H_5)_2C_6H_5)_2$ (Ib). Ausgehend von 2040 mg (6.6 mMol) $P(C_2C_6H_5)_2C_6H_5$ und 659 mg (3.9 mMol) $Ni(CO)_4$ in siedendem Ethanol wurde nach ca. 2 Min hellgelbes Ib (Fp. 70°C Zers.) erhalten und analog Ia verfahren. Ausbeute 70 mg (3%). (Gef.: C, 74.73; H, 4.62; Ni, 7.6; P, 8.5. $C_{46}H_{30}O_2NiP_2$ ber.: C, 75.13; H, 4.11; Ni, 7.98; P, 8.42%.)

$Ni(CO)_2(PC_2C_6H_5(C_6H_5)_2)_2$ (Ic). Eine Lösung von 60 mg (2.1 mMol) $PC_2C_6H_5(C_6H_5)_2$ in 40 ml Ethanol wurde unter Rühren mit einer Lösung von 167 mg (0.98 mMol) $Ni(CO)_4$ in 10 ml Ethanol versetzt und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefällte blassgelbe Ic (Fp. 133°C) wurde analog Ia isoliert. Ausbeute 90 mg (13%). (Gef.: C, 72.83; H, 4.44; Ni, 8.6; P, 8.8. $C_{42}H_{30}O_2NiP_2$ ber.: C, 73.39; H, 4.40; Ni, 8.54; P, 9.01%.)

$NiCO(P(C_2C_6H_5)_3)_3$ (IIa). 520 mg (1.5 mMol) $P(C_2C_6H_5)_3$ und 131 mg (0.8 mMol) $Ni(CO)_4$ wurden in siedendem Ethanol 2 Min gerührt und das ausfallende gelbe IIa (Fp. 230°C Zers.) analog Ia isoliert. Ausbeute 450 mg (80%). (Gef.: C, 81.02; H, 4.15; Ni, 5.3; P, 8.7. $C_{73}H_{45}ONiP_3$ ber.: C, 80.46; H, 4.16; Ni, 5.39; P, 8.53%.)

$NiCO(P(C_2C_6H_5)_2C_6H_5)_3$ (IIb). Analog Ic wurden 780 mg (2.5 mMol) $P(C_2C_6H_5)_2C_6H_5$ und 106 mg (0.6 mMol) $Ni(CO)_4$ umgesetzt und nach 6-stündiger Reaktionsdauer gelbes IIb (Fp. 115°C) isoliert. Ausbeute 400 mg (64%). (Gef.: C, 78.72; H, 4.82; Ni, 5.8; P, 9.3. $C_{67}H_{45}ONiP_3$ ber.: C, 79.07; H, 4.46; Ni, 5.77; P, 9.13%.)

$NiCO(P(C_2C_6H_5)(C_6H_5)_2)_3$ (IIc). 660 mg (2.3 mMol) $PC_2C_6H_5(C_6H_5)_2$ und 131 mg (0.8 mMol) $Ni(CO)_4$ wurden in siedendem Ethanol ca. 12 Min gerührt und das ausgefallene hellgelbe IIc (Fp. 125°C Zers.) analog Ia erhalten. Ausbeute 580 mg (80%). (Gef.: C, 77.48; H, 4.78; Ni, 6.3; P, 10.0. $C_{61}H_{45}ONiP_3$ ber.: C, 77.48; H, 4.80; Ni, 6.21; P, 9.83%.)

$Ni(P(C_2C_6H_5)_3)_4$ (IIIa). 660 mg (1.97 mMol) $P(C_2C_6H_5)_3$ und 169 mg (0.99 mMol) $Ni(CO)_4$ wurden in Ethanol bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt und das goldgelbe IIIa (Fp. 220°C Zers.) analog Ia isoliert. Ausbeute 480 mg (87%). (Gef.: C, 82.82; H, 4.46; Ni, 4.3; P, 8.8. $C_{96}H_{60}NiP_4$ ber.: C, 82.59; H, 4.33; Ni, 4.21; P, 8.87%.)

Zur Darstellung von IIIa aus Nickel(II)halogeniden wurde eine Suspension von 2.55 g (11.7 mMol) wasserfreiem $NiBr_2$ in 250 ml Ethanol mit 7.28 g (23.3 mMol) $P(C_2C_6H_5)_3$ versetzt und unter Rühren 7 Tage lang am Rückfluss gekocht. Die nach ca. 1 h beginnende Fällung wurde im Verlauf von 5 Tagen 2 mal abfiltriert und schliesslich das Filtrat im Rotationsverdampfer auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt. Die vereinigten Niederschläge wurden aus 250 ml Essigsäureethylester (oder $CHCl_3$) umkristallisiert und die goldgelben, würfelförmigen Kristalle von IIIa (Fp. 222°C Zers.) 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.65 g.

$Ni(PC_2C_6H_5(C_6H_5)_2)_4$ (IIIB). Eine Lösung von 1460 mg (5.1 mMol) $PC_2C_6H_5(C_6H_5)_2$ und 213 mg (1.25 mMol) $Ni(CO)_4$ in Ethanol wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und der gelbe Niederschlag von IIIB (Fp. 85°C Zers.) analog Ia behandelt. Ausbeute 250 mg (17%). (Gef.: C, 79.60; H, 4.92; Ni, 4.8; P, 9.9. $C_{80}H_{60}NiP_4$ ber.: C, 79.81; H, 5.02; Ni, 4.88; P, 10.29%.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 R.B. King und A. Efraty, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 319.
- 2 M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 101.
- 3 A.J. Carty, H.N. Paik und T.W. Ng, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 279.
- 4 A. Hengefeld und R. Nast, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 C.A. Tolman, W.C. Seidel und L.W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 53.
- 6 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432; F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 7 A. Loutellier und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 3186.
- 8 M. Bigorgne, *Adv. Chem. Coord. Comp.*, (1961) 199.
- 9 A. Loutellier und M. Bigorgne, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 67 (1970) 99, 107.
- 10 A.J. Carty, H.N. Paik und G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 300.