

KOMPLEXKATALYSE

XXVII *. ZUR ANIONENKOORDINATION IN η^3 -ALLYLBIS-(TRIPHENYLPHOSPHIT)NICKEL(II)-KOMPLEXEN $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$, BF_4^- , AlBr_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, Cl^- , Br^- , I^-) UND DEREN EINFLUSS AUF DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DER KOMPLEXE FÜR DIE STEREOSPEZIFISCHE BUTADIENPOLYMERISATION

RUDOLF TAUBE* und JÖRG-PETER GEHRKE

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 24. Dezember 1986)

Summary

Synthesis and characterization of a series of η^3 -allylbis(triphenylphosphite)-nickel(II) complexes $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{X}$ with the anions $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$, BF_4^- , AlBr_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, Cl^- , Br^- , I^- is described. Conductivity measurements and ^{13}C NMR spectroscopy confirmed increasing coordination of the anion in the given series, which is accompanied by some inhibition, to a greater or lesser extent, of the catalytic activity of the complexes in stereospecific butadiene polymerization.

Zusammenfassung

Es wird die Darstellung und Charakterisierung einer Reihe von η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{X}$ mit den Anionen $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$, BF_4^- , AlBr_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, Cl^- , Br^- , I^- beschrieben. Durch Leitfähigkeitsmessung und ^{13}C -NMR-spektroskopisch kann eine in dieser Reihenfolge zunehmend stärkere Anionenkoordination am Nickel nachgewiesen werden, die mit einer mehr oder weniger starken Inhibierung der katalytischen Aktivität der Komplexe für die stereospezifische Butadienpolymerisation verbunden ist.

Einführung

η^3 -Allylbis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ katalysieren in Lösung mit einer von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden

* XXVI. Mitteilung vgl. Ref. 20.

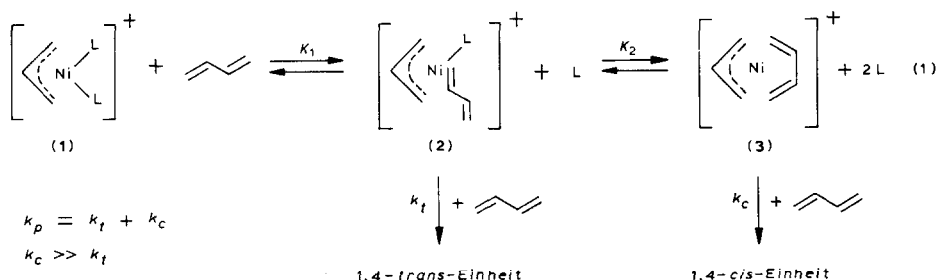
TABELLE 1

ZUR CHARAKTERISIERUNG DER $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{X}$ -KOMPLEXE **1a–1h**: LÖSUNGSMITTEL ZUR UMKRISTALLISATION, AUSBEUTE (Ansatzgrösse 10 mmol), KRISTALLFARBE, ZERSETZUNGSTEMPERATUR T_Z , ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSE UND DER GASVOLUMETRISCHEN PROPENBESTIMMUNG

Komplex Nr.	Anion	Umkryst. aus	Ausbeute (% d. Th.)	Kristall- farbe	T_Z (°C)	Analysergebnisse gef. (ber.)				$\text{C}_3\text{H}_6/\text{Ni}$ mol/Ni
						Ni	C	H	E	
1a	PF_6^-	$\text{CHCl}_3/\text{Ether}$	63	hellgelb	152–155	6.89 (6.82)	55.10 (54.10)	4.30 (4.05)	10.61 ^b (10.75)	1.05
1b	$\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	70	hellgelb	128–130	6.29 (6.23)	65.93 (64.62)	4.62 (4.54)	–	0.91
1c	BF_4^-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	64	gelb	135–137	7.25 (7.31)			7.59 ^b (7.68)	0.95
1d	AlBr_4^-	Ether	78	gelb	91	5.58 (5.53)	40.31 (43.86)	3.19 (3.28)	2.46 ^a (2.53)	1.10
1e	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	55	orange	103	6.85 (6.86)	57.28 (61.95)	4.69 (4.71)	–	0.95
1f	Cl^-	Ether	80	orange	82–84	7.75 (7.81)			–	0.96
1g	Br^-	Ether	78	rot	81–82	7.41 (7.37)			–	1.05
1h	I^-	Ether	84	tiefrot	84–86	6.87 (6.96)			–	0.93

^a E = Al. ^b E = P.

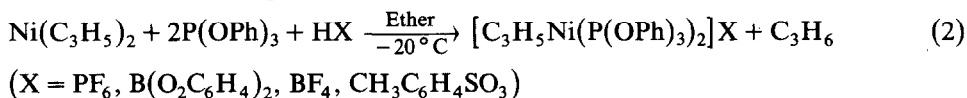
L abhängenden Aktivität und Selektivität die 1,4-Polymerisation des Butadiens [1,2]. Wie wir zeigen konnten, hängt die katalytische Wirkung der Komplexe entsprechend dem Reaktionsschema (1) entscheidend vom Ausmass der Ligandsubstitution durch Butadien ab:



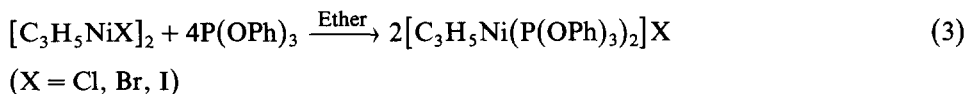
Je leichter im Bis(ligand)-Komplex (1) der Ligand L durch Butadien verdrängt wird, d.h. je stärker das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist, um so höher ist die katalytische Aktivität und die *cis*-Selektivität. Dabei wird angenommen, dass der Einfluss des PF₆-Anions infolge der geringen Koordinationstendenz vernachlässigt werden kann. Das gilt sicher nur näherungsweise, denn in unpolaren organischen Lösungsmitteln bedingt die elektrostatische Anziehung zwischen Kation und Anion zumindest eine Ionenpaarbildung. Um erste Kenntnisse über das Ausmass der Anionenkoordination bei den Bis(ligand)-Komplexen und deren Einfluss auf die Katalyse der stereospezifischen Butadienpolymerisation zu gewinnen, wurden die folgenden Bis(triphenylphosphit)-Komplexe [C₃H₅Ni(P(OPh)₃)₂]X (**1a–1h**) (X = PF₆ (**1a**), B(O₂C₆H₄)₂ (**1b**), BF₄ (**1c**), AlBr₄ (**1d**), CH₃C₆H₄SO₃ (**1e**), Cl (**1f**), Br (**1g**) und I (**1h**)) dargestellt, ¹³C-NMR-spektroskopisch und durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert und in ihren katalytischen Eigenschaften unter Standardbedingungen mit dem bereits beschriebenen Hexafluorophosphat **1a** [1] verglichen.

Synthese und Eigenschaften der [C₃H₅Ni(P(OPh)₃)₂]X-Komplexe

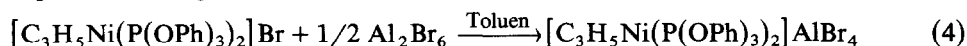
Die Darstellung des Brenzcatechinatoborats **1b**, Tetrafluoroborats **1c** und Tosylats **1e** erfolgte in Analogie zu der des Hexafluorophosphats **1a** durch partielle Protolyse von Bis(η³-allyl)nickel(II) mit der entsprechenden Säure HX in Ether unter Zusatz von 2 Äquivalenten Triphenylphosphit gemäss Reaktionsgleichung 2:



Die Komplexhalogenide **1f–1h** wurden in Anlehnung an die Angaben von Walter und Wilke für das Bromid [3,4] aus den Bis(η³-allylnickel(II)halogeniden) durch Ligandaddition in Ether nach Reaktionsgleichung (3) erhalten:

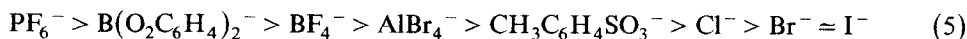


Das Tetrabromoaluminat **1d** liess sich aus dem Bromid **1g** in Toluol mit einem Äquivalent AlBr₃ gemäss Reaktionsgleichung 4 gewinnen:



Mit Ausnahme des Tetrabromoaluminats **1d**, das sich an der Luft sofort unter Verfärbung von gelb nach rot zersetzt, können alle Komplexe in trockenem Zustand an der Luft unverändert gehandhabt werden. In Lösung tritt dagegen bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt generell in kurzer Zeit unter Grün- bzw. Entfärbung Zersetzung ein. Ebenso wie Komplex **1a** lösen sich auch **1b** und **1c** gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton, wenig in THF und sind in Ether sowie in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. **1d**, **1e** und **1f–1h** lösen sich auch in Benzen und Toluol sehr gut und sind selbst in Pentan und Hexan noch etwas löslich. Die Reinigung der Komplexe erfolgte durch Heissextraktion mit Ether bzw. durch Fällung aus den konzentrierten Lösungen in CH_2Cl_2 mit Ether, vgl. dazu die Angaben in Tabelle 1. Diese enthält ausserdem für sämtliche Verbindungen die Ausbeute, die Kristallfarbe, die ermittelten Zersetzungstemperaturen sowie die Ergebnisse der zur Charakterisierung durchgeführten Elementaranalysen und der gasvolumetrischen Probenbestimmung nach Protolyse mit alkalisch-wässriger KCN-Lösung.

Ausserdem wurden die ^{13}C -NMR-Spektren in CHCl_3 aufgenommen und die molare Leitfähigkeit in THF bestimmt, die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Wie daraus ersichtlich ist, sinkt die molare Leitfähigkeit entsprechend einer zunehmenden koordinativen Wechselwirkung des Anions mit dem komplexen Kation $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^+$ in folgender Reihe (5):



Während beim Hexafluorophosphat **1a** die molare Leitfähigkeit mit der des Bu_4NPF_6 (Λ_M $137 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$), einem typischen 1:1-Elektrolyten [5,6], direkt vergleichbar ist, so dass in diesem Fall eine reine Ionenbeziehung angenommen werden kann [1], ergibt sich für die anderen Anionen eine in der angegebenen Reihe ansteigende koordinative Bindung an das komplexe Kation, die über das Nickel erfolgen kann. Damit in Übereinstimmung steht die in der gleichen Reihenfolge ab **1d** auftretende Hochfeldverschiebung der Signale der Allylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum. Mit zunehmend stärkerer Koordination des Anions sinkt die Akzeptorwirkung des Nickel(II) und erhöht sich die Elektronendichte an den Allylkohlenstoffatomen, so dass eine entsprechende Hochfeldverschiebung resultiert.

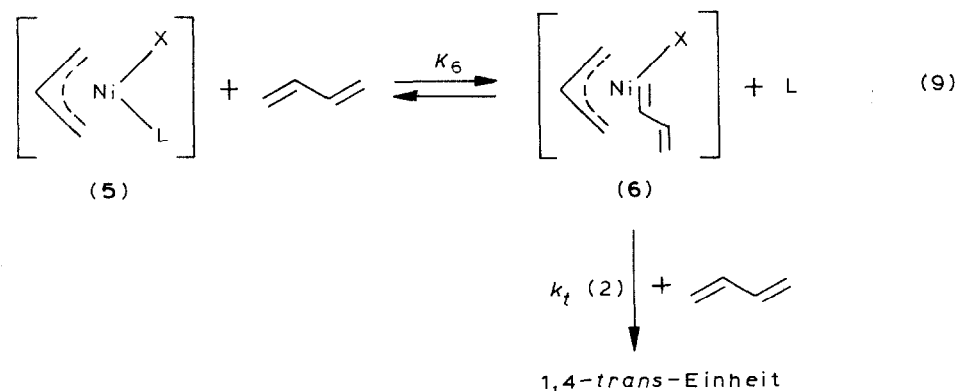
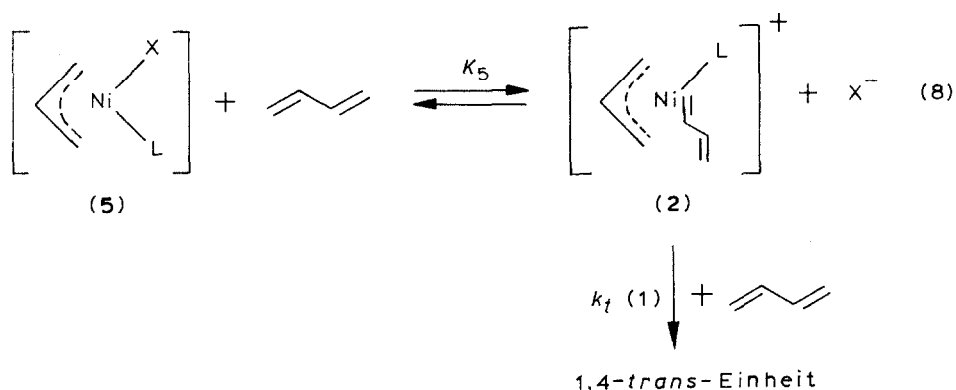
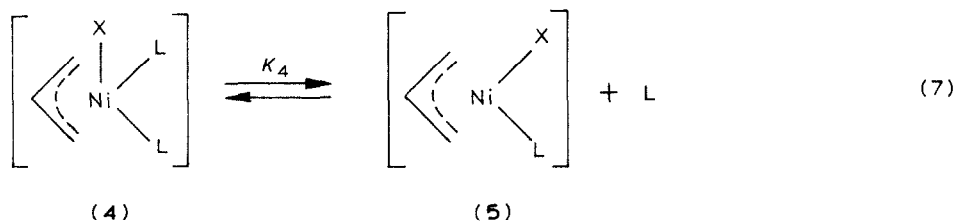
TABELLE 2

DIE CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN $\delta(\text{C}(i))$ (ppm) DER SIGNALE FÜR DIE ALLYLKOHLENSTOFFATOME C(1,3) UND C(2) IM ^{13}C -NMR-SPEKTRUM (gemessen in CDCl_3) UND DIE IN THF BEI 25°C UND EINER KONZENTRATION VON 0.01 M ERMITTELTEN MOLAREN LEITFÄHIGKEITEN DER KOMPLEXE **1a–1h**

Komplex Nr.	Anion	$\delta(\text{C}(1,3))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\Lambda_M (\times 10^{-1})$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
1a	PF_6^-	73.4	121.5	124.10
1b	$\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$	72.7	120.6	74.52
1c	BF_4^-	73.7	121.5	25.95
1d	AlBr_4^-	72.6	119.1	13.16
1e	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	69.5	114.2	3.77
1f	Cl^-	65.0	109.3	2.16
1g	Br^-	65.2	106.4	2.09
1h	I^-	64.6	106.1	2.07

zipiell vorhandene Koordinationsvermögen des $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$ wird durch die Existenz eines stabilen, ligandfreien monomeren Allylnickel(II)-bis(brenzcatechinato)-borats bewiesen, in dem nach ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden das Anion über zwei Sauerstoffatome des BO_4 -Tetraeders an das Nickel(II) koordinativ gebunden ist [13].

Der unterschiedlich inhibierende Einfluss der Anionen auf die katalytische Aktivität des Bis(triphenylphosphit)-Komplexes $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^+$ lässt sich im Prinzip verstehen, wenn man die Koordination des Anions auch bei der Bildung der katalytisch aktiven Butadienkomplexe gemäss Reaktionsgleichung (7), (8) bzw. (9) berücksichtigt [7,21]:



Entsprechend dem Koordinationsvermögen des Anions liegt in der Lösung als Präkatalysator neben den Bis(ligand)-Komplexen **1** und **4**, vgl. Reaktionsgleichung 6, noch der neutrale Monoligand-Komplex **5**, vgl. Reaktionsgleichung 7, vor. Durch Reaktion von **5** mit Butadien entstehen unter Anion- bzw. Ligandsubstitution die für die katalytische Aktivität und *trans*-Selektivität entscheidenden Katalysator-komplexe **2** und **6**. Da im neutralen Monoligandkomplex **5** der sterische Einfluss auf die Koordination des Anions wesentlich geringer als im Bis(ligand)-Komplex **4** ist, muss im entsprechenden Phosphit-Komplex $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{X})\text{P}(\text{OPh})_3]$ mit einer sterischen weitgehend ungehinderten, d.h. stärkeren Anionenkoordination gerechnet werden. Deshalb kann trotz einer nur schwachen Bindung des Anions im Bis(ligand)-Komplex infolge einer grösseren Stabilität von **5** die katalytische Aktivität entsprechend vermindert bzw. völlig unterdrückt werden. Im Fall der Halogenide sind die neutralen Monoligand-Komplexe **5** in Substanz isolierbar, sie zeigen erwartungsgemäss keine katalytische Aktivität. Eine Aktivierung ist jedoch durch Lewis-Säuren wie AlEtCl_2 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ möglich [14,15]. Mit diesen Untersuchungen erfährt die konzipierte allgemeine Struktur-Wirkungsbeziehung der allylnickelkomplexe-katalysierten Butadienpolymerisation [7] eine weitere Bestätigung und Konkretisierung.

Experimentelles

Die Synthese der Komplexe **1a–1h**, der Allylnickel(II)-halogenide [16,17] und des $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ [18] erfolgte unter reinstem Argon mit der von Herzog et al. [19] beschriebenen Arbeitstechnik. Zur Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und der Polymerisationsversuche vgl. [1,2]. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an 0.01 M Lösungen der Komplexe **1a–1h** in THF in einer für die anaerobe Arbeitsweise ausgerüsteten Messzelle mit einer halbautomatischen Präzisionsbrücke BM 484 (Tesla, Brno CSSR) durchgeführt. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem NMR-Spektrometer HX 90R der Firma Bruker bei 22.635 MHz unter Protonenbreitbandentkopplung in CDCl_3 aufgenommen. Als Standard dienten HMDS (intern) 43.3 Hz = 1.91 ppm bzw. das Lösungsmittel CDCl_3 1742.9 Hz = 77.0 ppm.

Darstellungsvorschriften

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-hexafluorophosphat (**1a**)

1.4 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ gelöst in 70 ml Ether werden unter Rühren bei -20°C mit einer Lösung von 6.8 g (22 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ in 70 ml Ether versetzt und anschliessend zu der orangeroten Lösung aus einer sekurierten Injektionsspritze 1.05 ml (10 mmol) einer 75%igen wässrigen Lösung von HPF_6 rasch zugegeben. Es fällt sofort ein feinteiliger, gelber Niederschlag aus, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert, mit 30 ml Ether gewaschen und dann getrocknet wird. Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform und scheidet den Komplex durch Zugabe von Ether erneut ab.

Ausbeute: 5.5 g (63% d. Theorie).

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-bisbrenzkatechinatoborat (**1b**)

1.4 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ und 6.8 g (22 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ werden in 100 ml Ether gelöst und bei -20°C mit 2.28 g (10 mmol) Bisbrenzkatechinatoborsäure gelöst in

50 ml Ether umgesetzt. Der über eine G3-Fritte abfiltrierte feinteilige, hellgelbe Niederschlag wird zweimal aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 6.6 g (70% d. Theorie).

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-tetrafluoroborat (1c)

1.4 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ werden unter Zusatz von 6.8 g (22 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ in 120 ml Ether gelöst und bei -20°C mit 1.4 ml (10 mmol) etherischer Tetrafluoroborsäure versetzt. $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ löst sich langsam in der Reaktionslösung auf und gleichzeitig beginnt ein feinteiliger, gelber Niederschlag auszufallen, der abfiltriert und zur Reinigung zweimal aus Methylenchlorid durch Zugabe von Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 5.2 g (64% d. Theorie).

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-toluensulfonat (1e)

1.4 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ und 6.9 g (22 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ werden bei -20°C in 100 ml Ether gelöst und mit einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) *p*-Toluensulfonsäuremonohydrat in 50 ml Ether versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber, pulveriger Niederschlag aus, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert, mit Ether gewaschen und zur Reinigung zweimal aus einer konzentrierten Lösung in Methylenchlorid durch Zugabe von ca. 100 ml Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 4.9 g (55% d. Th.)

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-halogenide (1f–1g)

5 mmol $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden in 50 ml Ether gelöst, und unter Rühren mit einer Lösung von 6.8 g (22 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ in 10 ml Ether versetzt. Dabei hellt sich die Farbe der Reaktionslösung etwas auf und nach ca. 5 Minuten kristallisiert der Bis(triphenylphosphit)-Komplex aus. Man kühlt auf -78°C ab und filtriert über eine G3-Fritte. Die reinen Verbindungen erhält man durch Umkristallisieren aus Ether mittels Heissextraktion.

Ausbeute: **1f**: 6.0 g (80% d. Theorie).

1g: 6.2 g (78% d. Theorie).

1h: 7.1 g (84% d. Theorie).

η^3 -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-tetrabromoaluminat (1d)

4 g (5 mmol) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{Br}$ werden in 50 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.38 g (5 mmol) AlBr_3 in 40 ml Toluol versetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von tiefrot nach gelborange und an der Gefäßwand scheidet sich ein gelborangefarbenes Öl ab. Man kühlt auf -78°C ab, dekantiert das Lösungsmittel und trocknet den öligen Rückstand im Vakuum. Bei Zugabe von 50 ml Ether bildet sich ein gelbes Pulver, das man durch Heissextraktion mit Ether über eine G4-Fritte umkristallisiert.

Ausbeute: 4.2 g (78% d. Theorie).

Dank

Herrn Dr. K. Tittes danken wir für die Hilfe bei der Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Literatur

- 1 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, J. Prakt. Chem., 326 (1984) 1.
- 2 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, J. Organomet. Chem., 292 (1985) 287.
- 3 D. Walter und G. Wilke, Angew. Chem., 78 (1966) 941.
- 4 D. Walter, Dissertation Technische Hochschule Aachen, 1965.
- 5 B. Kratochvil und H.L. Yeager, Top. Curr. Chem., 27 (1972) 1.
- 6 J. Eliassaf, R.M. Fuoss und J.E. Lind Jr., J. Phys. Chem., 67 (1963) 1941.
- 7 R. Taube und U. Schmidt, Z. Chem., 17 (1977) 349.
- 8 M.R. Churchill und T.A. O'Brien, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 246.
- 9 M.R. Churchill und T.A. O'Brien, J. Chem. Soc. A (1970) 206.
- 10 A. Sirigu, Inorg. Chem., 9 (1970) 2245.
- 11 M.R. Rosenthal, J. Chem. Educ., 50 (1973) 331.
- 12 K.H. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 187.
- 13 R. Taube, P. Böhme, E. Weckmann und J.-P. Gehrke, unveröff.
- 14 G. Wilke, DAS 1.793.788, Chem. Abstr., 87 135956h.
- 15 R. Taube und J.-P. Gehrke, J. Organomet. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 16 U. Birkenstock, H. Bönnemann, B. Bogdanović, D. Walter und G. Wilke, Adv. Chem. Ser., 70 (1968) 250.
- 17 W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.
- 18 G. Wilke und B. Bogdanović, Angew. Chem., 73 (1961) 756.
- 19 S. Herzog und J. Dehnert, Z. Chem., 4 (1962) 1; S. Herzog, J. Dehnert und K. Lühder, Technique of Inorganic Chemistry von H.B. Jonassen und A. Weissberger, Vol. VII, New York, 1968, S. 119–149.
- 20 J.-P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov und K. Kurtev, J. Organomet. Chem., 304 (1986) C4.
- 21 R. Taube und J.-P. Gehrke, J. Organomet. Chem., 328 (1987) 393.