

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 393–398
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANOMETALLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XXI *. TRICARBONYLNICKEL(0)-KOMPLEXE VON GERMYL- UND STANNYLPHOSPHINEN MIT FUNKTIONELLEN GRUPPEN AN GERMANIUM UND ZINN

HERBERT SCHUMANN*, JOACHIM HELD, HEINZ-JÜRGEN KROTH, WOLF-WALTHER DU MONT und BERND WÖBKE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. August 1975)

Summary

Organogermyl- and organostannylphosphines like $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_2\text{P}$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3]\text{P}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_3\text{P}$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]\text{P}$ or $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]\text{P}$ react with tetracarbonylnickel under formation of the corresponding organometal phosphinetricarbonylnickel(0)-complexes. The vibrational spectra and ^1H and ^{31}P NMR spectra of the new compounds are discussed.

Zusammenfassung

Organogermyl- und Organostannylphosphine wie $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_2\text{P}$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3]\text{P}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_3\text{P}$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]\text{P}$ oder $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]\text{P}$ reagieren mit Tetracarbonylnickel unter Bildung der entsprechenden Tricarbonyl-organometallphosphin-Nickel(0)-Komplexe. Die Schwingungsspektren und die ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

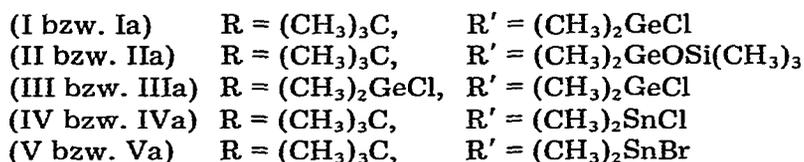
Einleitung

Organometallphosphine können aus Tetracarbonylnickel eine Carbonylgruppe verdrängen [1]. Dabei entstehen Organometallphosphin-tricarbonylnickelkomplexe, die z.B. gegenüber Oxidations- und Hydrolysereaktionen, vor allem im Vergleich zu den äusserst oxidationsempfindlichen "freien" Organometall-

phosphinen erstaunlich stabil sind. Besondere Aufmerksamkeit verdienen Organometallphosphin-tricarbonyl-nickelkomplexe im Hinblick auf Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse. Um solche Komplexverbindungen fest mit Trägermaterialien verbinden zu können, müssen sie reaktive funktionelle Gruppen enthalten, an denen Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können. Halogengermyl- und Halogenostannylphosphin-pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexe, die diese Bedingungen erfüllen, konnten vor kurzem synthetisiert werden [2,3]. Die entsprechenden Nickelkomplexe waren bisher unbekannt. Germyl- und Stannyl-phosphine, die neben Phosphor noch andere funktionelle Gruppen am Germanium oder Zinn gebunden enthalten, konnten von uns vor kurzem aus Organosilylphosphinen und Organogermanium- bzw. -zinnhalogenverbindungen gezielt hergestellt werden [4]. Über einige Modellreaktionen solcher multifunktionellen Organometallphosphine mit Tetracarbonylnickel wird im folgenden berichtet.

Darstellung

Durch Umsetzung von Di-tert-butyl(chlordimethylgermyl)-phosphin (I), Di-tert-butyl(trimethylsiloxidimethylgermyl)-phosphin (II), Tris(chlordimethylgermyl)-phosphin (III) sowie Di-tert-butyl(chlordimethylstannyl)-phosphin (IV) und Di-tert-butyl(bromdimethylstannyl)-phosphin (V) mit Tetracarbonylnickel in Pentan bei -30°C oder in Benzol bei $+5^{\circ}\text{C}$ werden die neuen Komplexe Ia–Va nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck in über 90% Rohausbeute erhalten.



Die Verbindungen Ia, IVa und Va fallen als schwach gelb gefärbte Kristalle an, die im Bereich um 100°C unter Verfärbung und Zersetzung schmelzen. IIIa neigt ähnlich wie der freie Ligand III schon bei Raumtemperatur zur Zersetzung, wobei harzige, anscheinend polymere Zersetzungsprodukte gebildet werden. Der Komplex konnte jedoch durch Infrarotspektren und vor allem durch sein ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert werden.

Das Germasiloxanderivat IIa wird interessanterweise als farblose, mit Äthern und Kohlenwasserstoffen gut mischbare Flüssigkeit erhalten, die erst bei -3°C zu Kristallen erstarrt. Diese stabile, monomere Verbindung stellt mit der Struktureinheit $-\underset{|}{\text{Si}}-\underset{|}{\text{O}}-\underset{|}{\text{E}}-\underset{|}{\text{P}}-\text{Ni}-\text{CO}$ eine interessante Modellspezies für auf anorganischen Polymeren fixierte Organometallphosphin-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe dar. Der Vergleich der spektroskopischen Daten von IIa mit Di-tert-butyl(trimethylgermyl)phosphin-tricarbonylnickel [5] und mit dem Chlorgermylphosphin-Komplex Ia zeigt, dass die Metallcarbonyleinheit durch die Siloxigruppe am Germanium nicht merklich beeinflusst wird, so dass mit praktisch kaum veränderter katalytischer Aktivität gerechnet werden kann.

Andererseits werden die Bindungen in der fixierenden Si—O—Ge-Einheit durch die Komplexbildung ebenfalls kaum negativ beeinflusst.

Schwingungsspektren

In Tabelle 1 sind einige charakteristische Valenzschwingungen der Komplexe Ia—Va zusammengestellt. Die Analyse der vollständigen Infrarot- und Raman-Spektren der Verbindungen im Bereich von 250—3000 cm^{-1} ergibt weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden Trimethylelement-phosphin-tricarbonylnickel-Komplexen [5—7]. Die Werte der Valenzschwingungen $\nu(\text{PGeCl})$ und $\nu(\text{PSnCl})$ sind gegenüber den Bandenlagen der freien Phosphine wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{SiOGe})$ (in II bei 991 cm^{-1} , in IIa bei 970 cm^{-1}) wird bei Komplexbildung des Phosphoratoms etwas langwellig verschoben.

Für die $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheit treten erwartungsgemäss 2 CO-Valenzschwingungen (A_1 und E) zwischen 2065 und 1990 cm^{-1} in den Infrarot- und Ramanspektren auf. Zum Teil spaltet $\nu(E)$ in zwei Banden auf, was mit Symmetrierniedrigung unter dem Einfluss der sperrigen Phosphinliganden erklärt werden kann.

Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst und den ^{31}P -NMR-Werten der analogen Trimethylgermyl- bzw. -stannyl-Verbindungen [5] gegenübergestellt. Der Einbau der freien Phosphine I—V hat auf die chemischen Verschiebungen der Protonen in diesen Verbindungen nur geringe Auswirkungen. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in den Komplexen Ia—Va liegen dagegen stets bei niedrigeren Feldern als die der freien Phosphine. Von grösserem Interesse ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten am Germanium oder Zinn auf $\delta(^{31}\text{P})$ und die Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCCP})$, $^3J(\text{HCEP})$ und $^1J(\text{PSn})$. Der Ersatz einer Methylgruppe durch ein Chloratom in Trimethylgermyl- bzw. -stannylphosphin-Komplexen führt zu negativen Verschiebungen von $\delta(^{31}\text{P})$ um maximal etwa 20 ppm [2—4]. Die Einführung eines Bromatoms anstelle einer Methylgruppe bewirkt einen ähnlichen Effekt; wesentlich geringer

TABELLE 1

VERSCHIEDENE IR-BANDEN ^a (in cm^{-1}) VON Ia—Va UND EINIGEN BEZUGSVERBINDUNGEN

Verbindung	$\nu(\text{CO})A_1$	$\nu(\text{CO})E$		
Ia	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]$ [5]	2058	1978	
	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]$	2066	1995, 1989	$\nu(\text{PGeCl})$ 366
IIa	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3]$	2060	1985, 1982	$\nu_{\text{as}}(\text{SiOGe})$ 970
IIIa	$(\text{CO})_3\text{NiP}[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_3$	2066	1998	$\nu(\text{PGeCl})$ 390
	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ [5]	2059	1980	
	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$ [5]	2061	1986	
IVa	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]$	2065	1996, 1989	$\nu(\text{PSnCl})$ 327
Va	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]$	2060	1985	

^a Perkin—Elmer-IR-Spektrophotometer 457, in Pentan ($\nu(\text{CO})$) bzw. in Nujol.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN (J in Hz) DER KOMPLEXE Ia-Va UND EINIGEN BEZUGSVERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3\text{E})$	$\delta(^3\text{IP})$	$J(\text{HCCP})$	$J(\text{HCER})$	$J(\text{H}^{117}/\text{H}^{119}\text{SnP})$
$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ [5]			+203,8		4,65	
Ia $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]$ [5]			-36,2	13,6	3,6	
IIfa $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]$	-1,33	-0,91	-48,1	14,3	2,8	
IIfa $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeOS}(\text{CH}_3)_3]$	-1,37	-0,07(Si)	-38,5	13,5	2,7	
IIIa $(\text{CO})_3\text{NiP}[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_3$		-0,72(Ge)	+137,4			
$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ [5]			+306,2		3,35	
IVa $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$ [5]			-34,8	13,2	2,6	143,9/150,5
IVa $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]$	-1,30	-0,75	-50,9	14,8	1,45	326,9/342,9
Va $(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]$	-1,44	-1,01	-51,8	14,6	1,45	356,9/373,4

^a (TMS bzw. 85% H_3PO_4 als externer Standard; negative Vorzeichen entsprechen bezogen auf den Standard, einer Verschiebung nach niedrigem Feld, Varian DB 60 (60 MHz) für ^1H und Varian XL 100-15 (40,5 MHz) für ^3IP).

TABELLE 3

DARSTELLUNG UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE Ia-Va

Ligand	Ni(CO) ₄		Reaktionsprodukt	Summenformel	Analysewerte gef.			Mol.-Gew. ^a Gef. (ber.) ^a	
	g	mMol			(ber.) (%)	C	H		
I	2,8	10	2,0	11,7	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]$ Ia; Zers.-P.: 97°C	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ClGeNiO}_3\text{P}$	35,52 (36,65)	5,60 (5,68)	430 (426,1)
II	3,4	10	2,0	11,7	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{GeOS}(\text{CH}_3)_3]$ IIa; Schmp.: -3°C	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{GeNiO}_4\text{PSi}$	39,08 (40,05)	7,15 (6,93)	485 (479,8)
III	4,0	9	2,4	14,0	$(\text{CO})_3\text{NiP}[(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}]_3$ IIIa; Harz	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{Ge}_3\text{NiO}_3\text{P}$			
IV	3,3	10	2,0	11,7	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]$ IVa; Zers.-P.: 100°C	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ClNiO}_3\text{PSn}$	32,20 (33,07)	4,90 (5,12)	471 (472,2)
V	2,6	7	1,7	10,0	$(\text{CO})_3\text{NiP}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]$ Va; Zers.-P.: 70°C	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BrNiO}_3\text{PSn}$	31,11 (30,22)	4,70 (4,68)	540 (516,6)

^a Kryoskopisch in Benzol.

ist die Auswirkung der Einführung einer Trimethylsiloxigruppe am Germanium. $\delta(^{31}\text{P})$ ist bei IIIa gegenüber dem entsprechenden Wert von analogen Tricarbonyl-tris(trimethylgermyl)-phosphin-nickel um 66.4 ppm nach niedrigerem Feld verschoben, was auf einen mehr als additiven Effekt der drei eingeführten Chloratome in IIIa schliessen lässt.

Die Beträge der Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCEP})$ sind bei den Komplexen Ia–Va durchweg kleiner als bei den entsprechenden Verbindungen Tricarbonyl-tris(trimethylgermyl)- bzw. -stannyl)phosphin-nickel. Aus diesen Kopplungen über drei Bindungen können jedoch keine klaren Aussagen über die Änderung z.B. der P–Ge oder P–Sn-Bindung gemacht werden. Entsprechend kritisch müssen auch die Veränderungen der Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCCP})$ beim Vergleich Komplex-freier Ligand oder mit den Trimethylelement-phosphin-Komplexen beurteilt werden. Bemerkenswert ist die ganz beträchtliche Vergrößerung der Absolutwerte der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PSn})$ bei Einführung von Chlor- oder Brom-Substituenten am Zinn. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an unkomplexierten Stannylphosphinen sowie bei Di-tert-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin-pentacarbonylwolfram gemacht [3,4]. Demnach ist der Effekt in den freien Phosphinen und in deren Übergangsmetallcarbonylkomplexen gleichgerichtet. Somit sind für die reduzierten Kopplungskonstanten $^1K(\text{PSn})$ [8] auch bei den Komplexen IVa und Va negative Vorzeichen anzunehmen. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PSn})$ der freien Phosphine IV und V konnten aufgrund von Signalverbreiterungen bisher noch nicht bestimmt werden. Für sie sind aufgrund des bisher gesagten Beträge in der Grössenordnung von 1000 Hz zu erwarten.

Experimenteller Teil

Darstellung der Liganden: Die Phosphine I–IV wurden nach veröffentlichten Vorschriften hergestellt [4], III zweckmässig kurz vor der Umsetzung mit Tetracarbonylnickel. V wurde in situ hergestellt durch Reaktion äquimolarer Mengen Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin mit Dibromdimethylstannan in Benzol. Das nach Abdestillieren von Benzol und Bromtrimethylsilan unter vermindertem Druck erhaltene farblose, kristalline Rohprodukt wurde direkt zur Komplexbildungsreaktion verwendet.

Darstellung der Komplexe (Tabelle 3): Zu 10 mMol des Liganden I–V in 20 ml Benzol oder Pentan als Lösungsmittel wird bei $+5^\circ\text{C}$ oder -30°C eine überschüssige Menge an Tetracarbonylnickel gegeben. Man entfernt die Kühlung und kann an der Gasentwicklung den Reaktionsverlauf verfolgen. Nach Abklingen der Reaktion werden noch anwesendes Nickelcarbonyl und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. Die Komplexe Ia–Va fallen in Rohausbeuten von über 90% an, IIa wird als farblose Flüssigkeit erhalten (Fp. -3°C); IIIa als orangegelbes Rohprodukt, das nach Entfernen des Lösungsmittels verharzt. Ia, IVa und Va können aus Pentan bei -30 bis -78°C umgefällt werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber., 103 (1970) 1383.
- 2 H. Nöth and N. Sze, J. Organometal. Chem., 43 (1972) 249.
- 3 H. Schumann, J. Held, H.J. Kroth und W.-W. du Mont, Chem. Ber., im Druck.
- 4 H. Schumann, W.W. du Mont und B. Wöbke, Chem. Ber., im Druck.
- 5 H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H.J. Kroth, Chem. Ber., 108 (1975) 1630.
- 6 J. Held, Diplomarbeit, TU Berlin, 1974.
- 7 B. Wöbke, Diplomarbeit, TU Berlin, 1974.
- 8 W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 1977.