

Journal of Organometallic Chemistry, 152 (1978) 229—237
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

2,2'-BIPYRIDIN-STABILISIERTE NICKEL(0)-KOMPLEXE MIT HETEROOLEFINEN UND POLAREN OLEFINEN: UV/VIS-SPEKTREN, SOLVATOCHROMIE UND THERMOCHROMIE

E. DINJUS*, H. LANGBEIN und D. WALTHER

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Wissenschaftsbereich Koordinationschemie, 69 Jena, Steiger 3 (D.D.R.)

(Eingegangen den 1. Dezember 1977)

Summary

The spectral behaviour of 2,2'-bipyridinickel(0) complexes with heteroolefins and polar olefins (L) is investigated. The relative stability of the bonding between nickel(0) and L depends on the ligand parameters. Thermochromic effects of the systems $\text{bipyNiL} + \text{L}$ are discussed and thermodynamic data are determined.

Zusammenfassung

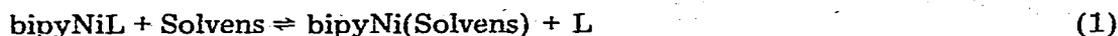
Das spektrale Verhalten von 2,2'-Bipyridin-nickel(0)-Komplexen mit Heteroolefinen und polaren Olefinen wird untersucht. Die relative Stabilität der Bindung zwischen Nickel(0) und L hängt von den Ligandparametern ab. Thermochrome Effekte der Systeme $\text{bipyNiL} + \text{L}$ werden diskutiert und thermodynamische Daten werden bestimmt.

Einführung

Für die Beurteilung der Reaktivität von Heteroolefinen mit den Gruppierungen $\text{C}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{NR}$) gegenüber Nickel(0)—Olefin-Komplexen oder Nickel(II)—Organoverbindungen ist die Frage von Bedeutung, wie stabil Nickel(0)—Heteroolefin-Bindungen im Vergleich zu Nickel(0)—Olefin-Bindungen sind. Zur Klärung dieses Problems können vergleichende präparative Untersuchungen herangezogen werden [1], die zeigen, dass sich durch Austauschreaktionen stabile Heteroolefin-komplexe aus Olefinkomplexen mit Nickel(0) als Zentralatom herstellen lassen. Durch Variation der heteroolefinischen Liganden lassen sich Abstufungen hinsichtlich der Stabilität und der Reaktivität gegen Sauerstoff, Mono- und Diolefinen feststellen.

Im folgenden wird gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, aus spektralphoto-

metrischen Messungen quantitative Daten zu gewinnen, die es einerseits gestatten, an den dreifach koordinierten Komplexen bipyNiL die relative Stabilität der Zentralmetall-Heteroolefin-Bindung zu ermitteln und mit der von Olefin-Nickel(0)-Bindungen zu vergleichen und andererseits thermodynamische Daten zu gewinnen, die eine Beurteilung des Additionsvermögens der ungesättigten Komplexe bipyNiL ermöglichen. Yamamoto et al. haben in einer grundlegenden Arbeit das Austauschgleichgewicht untersucht, wobei L ungesättigte Aldehyde,



Ester und Nitrile darstellt [2].

Synthese der Komplexverbindungen bipyNiL und bipyNiL_2

2,2'-bipyridylstabilisierte Nickel(0)-Komplexe mit Heteroolefinen und polaren Olefinen sind nach folgenden Verfahren darstellbar:

1. Durch Ligandaustauschreaktion, ausgehend von der Verbindung bipyNi(COD) nach Gl. 2a, 2b.

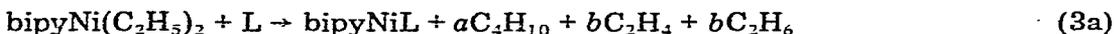


bzw.



(bipy: 2,2'-Bipyridin; COD: Cyclooctadien-1,5; L = Heteroolefine $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{Y}$ (mit $\text{Y} = \text{O}$ oder NR) oder polares Olefin $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{-CR}_4 = \text{Y}$) (vgl. [3]).

2. Durch reduktive Eliminierung von Butan, Ethylen und Ethan aus 2,2'-Bipyridin-diethyl-nickel(II) gemäss Gl. 3a, 3b.



$$\left(\frac{a}{2} + 2b = 2\right)$$

bzw.



Beide Methoden führen zu den gleichen Komplexen bipyNiL bzw. bipyNiL_2 , sind also gleich gut zur Synthese geeignet. Als Lösungsmittel können THF, Ether oder Benzol Verwendung finden.

Tabelle 1 informiert über die im Rahmen dieser Arbeit neu hergestellten bzw. zu den Messungen herangezogenen Verbindungen, deren Darstellung bereits beschrieben wurde [3]. Aus den präparativen Untersuchungen geht hervor, dass in Abhängigkeit von den Strukturparametern von L Komplexverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen.

Keine Reaktion nach Gl. 2 oder 3 wird beobachtet, wenn man Heteroolefine mit aliphatischen Resten einsetzt. Aliphatische Aldehyde reagieren mit bipyNiCOD unter Spaltung der $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung (oxydative Addition), mit 2,2'-Bipyridin-diethyl-nickel(II) nach einer Säure-Base-Reaktion unter Bildung von Ethan. In beiden Fällen sind diese Produkte instabil und reagieren mit überschüssigem Aldehyd katalytisch weiter.

Massenspektroskopische Untersuchungen der in Tabelle 1 aufgeführten Ver-

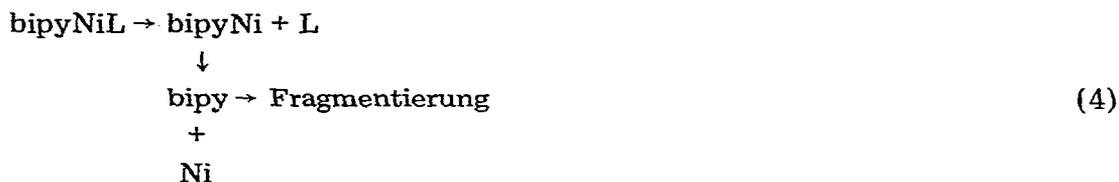
TABELLE 1

SPEKTRALE EIGENSCHAFTEN VON KOMPLEXEN DES TYP (bipy)NiL

L		ν_{\max}	ν_{\max}	ν_{\max}	Isolierbarer Komplextyp	Farbe des isolierten Komplexes	Lit.
		(cm^{-1}) THF	(cm^{-1}) HMPT	(cm^{-1}) Benzol			
I	Benzaldehyd	15160	15600	17760	bipyNiL	Dunkelgrün	[3]
II	Benzalanilin	15180	16050	17120	bipyNiL	Grün	[3]
III	Benzophenon	15430	16400	17000	bipyNiL	Grün	[3]
IV	Benzalacetone	16000	16500	15520	bipyNiL	Grün	
V	α -Methyl- β - ethylacrolein	15850	16480	15560	bipyNiL	Grün	[4]
VI	Crotonaldehyd	15950	17900	15450	bipyNiL ₂	Rotbraun	
VII	Acrolein	16550			bipyNiL ₂	Rotbraun	[2]
VIII	Zimtanil	16480			bipyNiL	Grünbraun	
IX	Zimtaldehyd	16570	17120	16000	bipyNiL ₂	Rot	

^a Die Literaturangaben beziehen sich auf die erstmalig beschriebene Darstellung der Verbindung. Die in den Lösungen gemessenen Absorptionsmaxima sind den Verbindungen bipyNiL zuzuordnen. Verbindung VII und IX wurden bei 310 K vermessen, die anderen Verbindungen bei 298 K.

bindungen zeigen, dass ein Molekülpeak in keinem Fall zu beobachten ist. Der Zerfall erfolgt nach folgendem Schema (Gl. 4).



Diskussion der Elektronenspektren

Die Elektronenspektren aller hier angeführten Komplexe (bipy)NiL zeichnen sich durch zwei Maxima hoher Intensität im sichtbaren Bereich aus, die für die Farbigekeit verantwortlich sind.

Das langwellige Absorptionsmaximum ist in erster Näherung einem Charge-transfer vom Zentralatom in das niedrigste antibindende Orbital (LUMO) des 2,2'-Bipyridin-Liganden zuzuordnen [2]. Die in Tabelle 1 angeführten Komplexe des Typs bipyNiL₂ dissoziieren in Tetrahydrofuran bei höheren Temperaturen weitgehend nach Gl. 5 so dass in allen Fällen das langwellige Absorptions-



maximum des dreifach koordinierten Komplexes (bipy)NiL gemessen werden kann. Es liegen also aus folgenden Gründen gute Voraussetzungen vor, Informationen über die relativen Bindungsenergien der Liganden L aus den langwelligen Absorptionsmaxima zu erhalten:

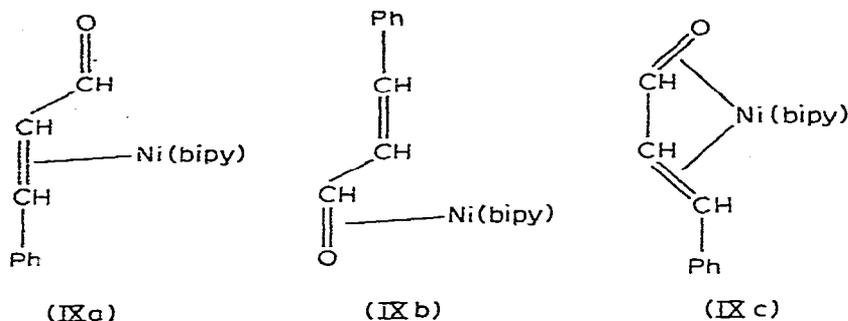
- Mit der Matrix Nibipy ist ein konstanter Komplexrumpf gegeben.
- Die Geometrie der Komplexe bipyNiL ist in allen Fällen gleich (Koordinationszahl 3 des Ni⁰-Zentralatoms).
- Die verwendeten Liganden L zeigen im sichtbaren Bereich keine Eigenabsorption.

— Eine Variation der Liganden erfolgt durch Änderung von R und/oder Y ohne Beeinflussung anderer komplexchemischer Parameter.

Tabelle 1 vermittelt die Ergebnisse der UV/VIS-Messungen in THF.

Danach besitzt der Komplex I die niedrigste Energie des Überganges HOMO-Ni⁰ → LUMO-bipy, die Bindungsstärke zwischen dem Komplexrumpf bipyNi und Benzaldehyd ist also relativ gering. Beim Übergang zu Benzophenon (Verbindung III) steigt die Wellenzahl des Absorptionsmaximums um 270 cm⁻¹ an, ein Beleg für die stärkere Bindung dieses Liganden. Der komplexgebundene Zimtaldehyd verschiebt das Absorptionsmaximum am stärksten nach höheren Wellenzahlen (Verbindung IX ν_{\max} 16570 cm⁻¹), d.h. Zimtaldehyd wird am festesten gebunden.

Zimtaldehyd besitzt in der C=C-Doppelbindung und in der C=O-Gruppierung zwei potentiell konkurrierende Haftgruppen, so dass drei Isomere von IX formulierbar sind:



Aus den UV/VIS-Spektren geht eindeutig hervor, dass nur das Isomere IXa vorliegt. Im Isomeren IXc besitzt das Ni-Zentralatom die Koordinationszahl 4, für diesen Verbindungstyp ist das langwellige Absorptionsmaximum bei etwa 20 000 cm⁻¹ zu erwarten (Tabelle 2).

Bei einer koordinativen Fixierung über die C=O-Gruppe (IXb) sollte die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums dem des Komplexes I vergleichbar sein. Analoge Überlegungen gelten für die Verbindungen II und VIII. 2,2'-Bipyridin-benzalanilin-nickel(0) (II) in dem das Heteroolefin über die C=N-Gruppe koordiniert ist, zeigt ein im Vergleich zum Benzaldehydkomplex I nur unwesentlich verschobenes langwelliges Absorptionsmaximum, während das spektrale Verhalten des Zimtalanilkomplexes VIII dem des 2,2'-Bipyridin-zimtaldehyd-nickel(0) entspricht.

Der bipyNi-Rumpf "wählt" also bei Vorhandensein mehrerer zur Koordination geeigneter Gruppierungen stets die C=C-Doppelbindung aus.

Infolge der geringeren π -Acidität polarer Olefine mit aliphatischen Resten R wird erwartungsgemäß das Absorptionsmaximum höchster Energie im Vergleich zu dem des Zimtaldehydkomplexes nach niederen Wellenzahlen verschoben, wie Tabelle 1 für die Verbindungen X und VI zeigt.

Das spektrale Verhalten der Verbindungen des Typs bipyNiL hängt jedoch nicht nur von L ab, sondern auch von der Polarität des Lösungsmittels (Solvatochromie). Die sich bei Verwendung von Benzol bzw. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ergebenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 1 ausgewiesen. Im stark polaren HMPT liegen die farbgebenden Maxima

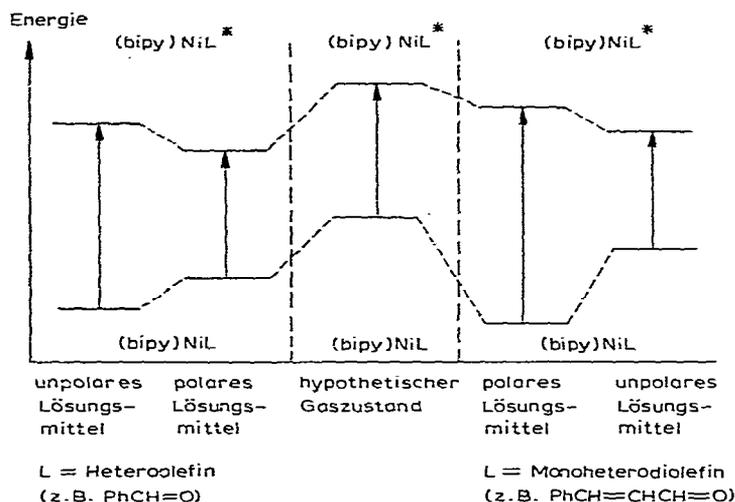


Fig. 1.

im Vergleich zum THF bei höheren Wellenzahlen. Im unpolaren Benzol wird die Richtung der Solvatochromie teilweise umgekehrt: Komplexverbindungen heteroolefinischer Liganden (I, II, III) zeigen Maxima bei höheren Wellenzahlen als in THF, Verbindungen mit den stärker gebundenen polaren Olefinen (VI–IX) absorbieren dagegen bei niedrigeren Wellenzahlen. Eine mögliche qualitative Deutung dieser Befunde liefert Fig. 1.

Danach kann angenommen werden, dass sich beim Übergang vom Grund- in den ersten angeregten Zustand die Polarität ändert [5].

Die Komplexe der polarsubstituierten Olefine mit den stärksten Bindungen zwischen dem Zentralatom und L sind stark polar.

Ihr Grundzustand wird im unpolaren Benzol relativ weniger stabilisiert als der Grundzustand der weniger polaren Heteroolefin-Komplexe. Für den angeregten Zustand gilt das Umgekehrte.

Untersuchung der Thermochromieeffekte

Reines 2,2'-Bipyridin-benzaldehyd-nickel(0) zeigt kein temperaturabhängiges UV/VIS-Spektrum in THF. Nach Zugabe von überschüssigem Benzaldehyd wird bei tiefen Temperaturen ein Farbwechsel nach Blau und eine Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums nach höheren Wellenzahlen beobachtet. Die Verbindung V zeigt in Gegenwart von überschüssigem Ligand eine ähnliche Erscheinung, wobei in diesem Falle bei tiefen Temperaturen die Farbe von Grün nach Rot umschlägt [4]. Die Verbindung IX löst sich bei Raumtemperatur in THF nach Zusatz von überschüssigem Zimtaldehyd mit roter Farbe. Ein Farbumschlag nach Grün wird beobachtet, wenn die Lösung erwärmt wird.

Alle beobachteten Farbeffekte sind streng reversibel und der Farbumschlag wird bei umso höheren Temperaturen erreicht, je grösser der Überschuss an freiem Liganden ist. Alle Befunde sprechen also für die rasche Einstellung des folgenden Gleichgewichtes 6.

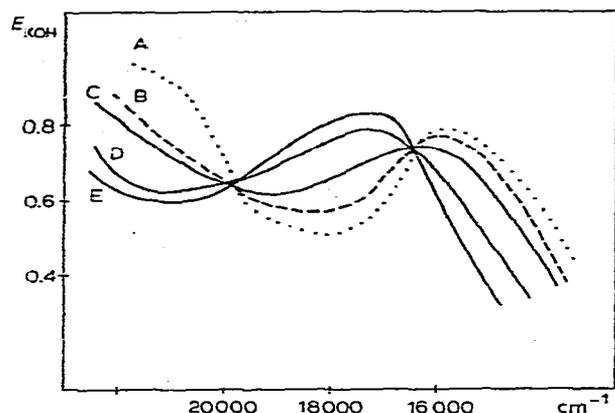
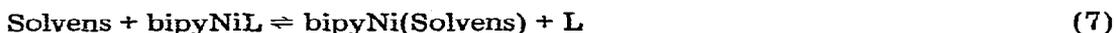


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der UV/VIS-Spektren von (bipy)Ni(benzaldehyd) in Gegenwart von überschüssigem Benzaldehyd. Lösungsmittel: THF; $c(\text{Komplex}) 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $c(\text{Benzaldehyd}) 3,8 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Temperaturen: A, 263 K; B, 233 K; C, 213 K; D, 193 K; E, 173 K.



Das stimmt mit den Ergebnissen der präparativen Untersuchungen überein. Die kristallinen Komplexe bipyNiL sind grün, während die Verbindungen bipyNiL₂ von roter Farbe sind (vgl. [2]). Fig. 2 zeigt am Beispiel des Benzaldehyd-Komplexes, dass bei tiefen Temperaturen isosbestische Punkte zu beobachten sind, die für ein einfaches Gleichgewicht sprechen.

Dabei ist bei tiefen Temperaturen das von Yamamoto [2] formulierte Gleichgewicht 7 zu vernachlässigen, so dass eine quantitative Auswertung der Thermo-



chromie die thermodynamischen Daten für die Addition eines Liganden L an den dreifach koordinierten Komplex bipyNiL liefert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

THERMODYNAMISCHE DATEN DES GLEICHGEWICHES $K = c(\text{bipyNiL}_2)/c(\text{bipyNiL}) \cdot c(\text{L})$.
Alle Messungen erfolgten in THF, (ΔH kcal mol⁻¹; ΔS cal grad⁻¹ mol⁻¹)

	T	Benzaldehyd	Zimtaldehyd	Benzalaceton	α -Methyl- β -ethyl- acrolein
lg <i>k</i>	273		2.22		
	265				0.962
	253	-0.1	2.70	1.33	1.38
	233	0.129	3.35	2.79	
	219				2.25
	213	0.90		3.040	
$\nu_{\text{max}}(\text{bipyNiL}_2)$ (cm ⁻¹)	198	18600	20500	19800	20200
	ΔH	4.05	7.3	6.2	7.1
	ΔS	16.8	16.3	18.3	22.7

Wie ein Vergleich der Stabilitätskonstanten zeigt, bildet Benzaldehyd den instabilsten Komplex des Typs (bipy)NiL₂, während Benzalacetone und α -Methyl- β -ethylacrolein signifikant stärker gebunden werden. Ein besonders stabiler Komplex bipyNiL₂ wird vom Zimtaldehyd gebildet, er ist 10³ mal stabiler als der Benzaldehyd-Komplex und lässt sich präparativ darstellen. Ein Vergleich der Daten für die vierfach koordinierten Komplexe des Benzaldehyds und Zimtaldehyds zeigt, dass der Unterschied in den Bindungsenthalpien den entscheidenden Faktor für die grössere thermodynamische Stabilität des Bis-zimtaldehyd-komplexes darstellt, während die Entropiewerte infolge vergleichbarer sterischer Verhältnisse etwa gleich sind. Grössere Einflüsse der Reaktionsentropie sind bei den sterisch aufwendigeren Liganden Benzalacetone und α -Methyl- β -ethylacrolein zu beobachten.

Der Thermochromieeffekt liefert nachfolgende weitere Informationen: Das Absorptionsmaximum von bipyNiL₂ ist im Vergleich zu dem von bipyNiL in jedem Fall nach höheren Wellenzahlen verschoben [2]. Ursache dafür ist die zusätzliche Beanspruchung von *d*-Elektronen des Zentralatoms zur Bindung des zweiten Liganden L, so dass der Elektronenübergang zum LUMO des 2,2'-Bipyridins erschwert wird. Die energetische Absenkung des Grundzustandes ist im Falle des schwach gebundenen Benzaldehyds am geringsten, deshalb erscheint 2,2'-Bipyridin-bis-benzaldehyd-nickel(0) blau (ν_{max} 18 600 cm⁻¹), während die stärker gebundenen polaren Olefine der Tabelle 2 rote Komplexe bipyNiL₂ bilden ($\nu_{\text{max}} \approx 20\,000$ cm⁻¹).

Die grosse Bedeutung des Entropieeinflusses auf die Stabilität der vierfach koordinierten Komplexe bipyNiL₂ lässt auch verstehen, warum Verbindung III auch bei einem 10²-fachen Überschuss an L keine Thermochromie zeigt. Das durch die beiden Phenylgruppen sterisch anspruchsvolle Benzophenon ist nicht in der Lage, sich an bipyNi(benzophenon) zu addieren, was beim "schlankeren" Benzaldehyd trotz der im Vergleich zu polaren Olefinen geringeren Bindungsenthalpie gerade noch möglich ist.

Experimentelles

Alle Präparationen und Messungen wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die UV/VIS-Messungen erfolgten am Specord UV/VIS, die IR-Aufnahmen mit dem Specord IR 72 (VEB Carl Zeiss Jena).

Darstellung der Komplexverbindungen

1. 10 mMol bipyNi(COD) werden in 80 ml THF bei Raumtemperatur suspendiert. Unter Rühren wird eine THF-Lösung von 10 bzw. 20 mMol des Liganden innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach beendeter Reaktion, gekennzeichnet durch einen Farbumschlag von Violett nach Grün bzw. Rot wird im Vakuum ein Teil des THF abdestilliert, anschliessend werden etwa 50 ml Ether zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis zu 85%. Analysen s. Tabelle 3.

2. 10 mMol 2,2'-Bipyridin-diethyl-nickel(II) [2] werden in 80 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 10 bzw. 20 mMol des Liganden wird 6–12 Stunden gerührt, anschliessend wird ein Teil des THF im Vakuum abdestilliert und nach Zutropfen

TABELLE 3
ANALYSENDATEN

No.		Gef. (ber.) (%)	
		N	Ni
IV	$C_{10}H_8N_2NiO$	7.3 (7.76)	16.05 (16.23)
VI	$C_{18}H_{20}N_2NiO_2$	7.79 (7.89)	16.25 (16.56)
VIII	$C_{25}H_{23}N_3Ni$	9.10 (9.90)	13.90 (13.85)
IX	$C_{28}H_{24}N_2NiO_2$	5.65 (5.86)	12.80 (12.25)

von etwa 50 ml Ether kristallisiert der grösste Teil des Reaktionsproduktes aus. Nach eintägigem Stehen bei 0°C wird filtriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute bis zu 75%. Analysen s. Tabelle 3.

Thermochromiemessungen

5×10^{-5} bis 4×10^{-4} molare Lösungen der Komplexverbindungen werden je nach erwarteter Stabilität der Komplexverbindungen mit dem 15–100-fachen Überschuss an Heteroolefin bzw. polarem Olefin in THF versetzt. Bei unterschiedlichen Temperaturen (T 298–198 K) werden die Absorptionsspektren aufgenommen. Zur Auswertung werden die gemessenen Extinktionswerte um die Volumenkontraktion des Lösungsmittels korrigiert ($= E_{\text{korrt.}}$). Es gilt:

$$K = \frac{c(\text{bipyNiL}_2)}{c(\text{bipyNiL}) \times c(L)} = \frac{E_{\text{max}} - E_{\text{korrt.}}}{E_{\text{korrt.}} - E_{\text{min}}} \times \frac{1}{c(L)}$$

Zur Gewinnung der Extinktion der reinen Verbindungen bipyNiL_2 und bipyNiL (E_{max} und E_{min}) lässt sich die folgende Gleichung verwenden:

$$\Delta H = \text{const} = 2.303 R \frac{\lg k_{T_m} - \lg k_{T_n}}{T_n^{-1} - T_m^{-1}}$$

bzw.

$$\text{const}' = \frac{\Delta H}{2.303 R} \times \frac{1}{T_n^{-1} - T_m^{-1}} \times \left[\lg \left(\frac{E_{\text{max}} - E_{\text{korrt.}}}{E_{\text{korrt.}} - E_{\text{min}}} \right)_{T_m} - \lg \left(\frac{E_{\text{max}} - E_{\text{korrt.}}}{E_{\text{korrt.}} - E_{\text{min}}} \right)_{T_n} \right]$$

Verschiedene Wertepaare bei verschiedenen T liefern E_{max} und E_{min} entweder numerisch oder graphisch, wobei die Rechnung bis zur Minimierung der Fehler für const' durchgeführt wird. Danach lassen sich durch die bekannten thermodynamischen Gleichungen ΔG , ΔH und ΔS gewinnen. Der Fehler für ΔH beträgt dabei $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Rechnungen erfolgten im Temperaturbereich, in dem die Kurven isobestische Punkte zeigen.

Dank

Herrn Prof. Uhlig danken wir für die stets entgegengebrachte Unterstützung und die fördernden Diskussionen. Frau C. Pfützenreuter danken wir für ihre bewährte Mitarbeit.

Literatur

- 1 D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 431 (1977) 17.
- 2 T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3360.
- 3 E. Dinjus, I. Gorski, H. Matschiner, E. Uhlig und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 4 D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 5 T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3350.