

Journal of Organometallic Chemistry, 270 (1984) 357–363
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

KOMPLEXKATALYSE

XXIII *. ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTER ZERFALL VON η^3 -ALLYLBROMO(LIGAND)NICKEL(II)-KOMPLEXEN C_3H_5NiBrL UND EINFLUSS DER STÄRKE DER NICKEL-LIGAND-BINDUNG AUF DIE KATALYTISCHE WIRKUNG KATIONISCHER ALLYLNICKEL(II)-KOMPLEXE $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ FÜR DIE 1,4-POLYMERISATION DES BUTADIENS

NORBERT STRANSKY, RAINER HERZSCHUH,

Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, DDR-7010 Leipzig, Liebigstrasse 18 (D.D.R.)

JÖRG-PETER GEHRKE und RUDOLF TAUBE

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, DDR-4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Strasse (D.D.R.)

(Eingegangen den 22. März 1984)

Summary

The EI-mass spectra of nine η^3 -allyl bromo(ligand)nickel(II) complexes of the type C_3H_5NiBrL (L = monodentate neutral ligand) were recorded. The predominant fragmentation path is the reversed formation reaction leading to the ligand L and bis(η^3 -allylnickel(II) bromide), respectively. The relative strength of the Ni– L bond derived from the MS data is compared with the ligand's influence on the catalytic activity and selectivity of the corresponding η^3 -allylbis(ligand) complexes $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ for the 1,4-polymerisation of 1,3-butadiene.

Zusammenfassung

Es wurden die EI-Massenspektren von neun η^3 -Allylbromo(ligand)nickel(II)-Komplexen des Typs C_3H_5NiBrL (L = einzähniger Neutralligand) aufgenommen. Der dominierende Zerfallsweg besteht in der umgekehrten Bildungsreaktion und führt zum Liganden L bzw. Bis(η^3 -allylnickel(II)-bromid). Die relative Bindungsstärke der Ni– L -Bindung, die aus den massenspektrometrischen Daten abgeleitet wurde, wird mit dem Einfluss der Liganden auf die katalytische Aktivität

* Mitteilung. Für XXII siehe Lit. 8.

und Selektivität der entsprechenden η^3 -Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ für die 1,4-Polymerisation des Buta-1,3-diens verglichen.

Einleitung

η^3 -Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe des Typs $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ katalysieren die stereospezifische 1,4-Polymerisation des Butadiens mit einer von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden abhängigen Aktivität und Selektivität [1–3]. Zur Charakterisierung des Ligandeneinflusses wurden bisher die Tolman'schen Ligandparameter ν und Θ [4] als Maß für die effektive Donatorstärke und die Raumbeanspruchung, bzw. die chemische Verschiebung der Allyl-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum [2] herangezogen. Zur weiteren Klärung der Struktur-Wirkungsbeziehungen sollte überprüft werden, ob es möglich ist, aus den Massenspektren Informationen über die Stärke der koordinativen Nickel-Ligand-Bindung zu erhalten.

Da die η^3 -Allylbis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate auf Grund ihres ionogenen Aufbaus und der damit verbundenen zu geringen Flüchtigkeit für die elektronenstoss-induzierte Massenspektrometrie ungeeignet sind, wurden die entsprechenden neutralen η^3 -Allylbromo(ligand)nickel(II)-Komplexe $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBrL I-IX}$ mit $\text{L} = \text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$, $\text{CN-}t\text{-Bu}$, PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{OThym})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Biph})_3$ und $\text{P}(\text{O-}o\text{-}t\text{-BuPh})_3$ für die Messungen eingesetzt.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian MAT CH6-Gerät durchgeführt. Messbedingungen: 70 eV, Emissionsstrom: $30\mu\text{A}$, Ionenbeschleunigungsspannung: 1.4 kV, Quelltemperatur: $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Die Verdampfung der Proben erfolgte direkt innerhalb der Ionenquelle. Alle Intensitätsangaben sind auf ^{58}Ni bezogen und hinsichtlich der Isotopenbeiträge von ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{79}Br und ^{81}Br korrigiert. Zur Darstellung der η^3 -Allylbromo(ligand)nickel(II)-Komplexe wurde in Anlehnung an Literaturangaben [5,6] eine Lösung von Bis(η^3 -allylnickelbromid) in Ether bei Raumtemperatur mit der Lösung von einem Äquivalent Ligand in wenig Ether unter Rühren tropfenweise versetzt. Nach 15 min wurde auf -78°C abgekühlt, der sich kristallin abscheidende Komplex auf einer Fritte gesammelt und aus Ether bzw. Pentan umkristallisiert. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse überprüft.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die nickelhaltigen Bruchstücke in den Massenspektren der $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBrL}$ -Komplexe I–IX aufgeführt. Alle Verbindungen bis auf IV, V und VIII zeigen den Molpeak. Dabei ist die relativ hohe Intensität beim Triisopropylphosphit-Komplex I und Isonitril-Komplex II im Vergleich zu den Arylphosphitkomplexen VI–IX besonders auffällig.

Ausgehend vom Molekülion beobachtet man vier konkurrierende Zerfallswege:

1. Allylradikalabspaltung
2. Allylbromidabspaltung

TABELLE 1
 NICKELHALTIGE BRUCHSTÜCKE IN DEN MASSENSPEKTREN DER $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBrL-KOMPLEXE I-IX}$ (M = Molekulation des $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBrL-Komplexes}$. Alle Intensitätsangaben in % Basispeak bezogen auf Ni-haltige Bruchstücke)

Ion	L = (I)	P(O-i-Pr) ₃ ^a (II)	CN-t-Bu ^a (III)	PPh ₃ (IV)	AsPh ₃ (V)	SbPh ₃ (VI)	P(OPh) ₃ (VII)	P(OTHyM) ₃ (VIII)	P(O-o-Biph) ₃ (IX)	P(O-o-t-BuPh) ₃ (IX)
M ⁺	20.2	15.0	2.04	-	-	-	1.03	1.72	-	0.14
M - C ₃ H ₅ ⁺	1.3	1.1	0.83	-	-	-	-	-	-	-
M - C ₃ H ₅ Br ⁺	-	-	-	-	-	-	6.8	15.5	2.12	1.1
(C ₃ H ₅ NiBr) ₂ ⁺	21.6	37.2	31.8	33.4	45.1	35.7	35.7	33.6	20.2	32.2
C ₃ H ₅ Ni ₂ Br ₂ ⁺	4.2	1.5	7.4	7.0	9.3	8.6	8.6	8.3	4.7	-
Ni ₂ Br ₂ ⁺	8.6	20.0	29.0	20.5	36.1	25.4	25.4	15.2	12.8	24.9
C ₃ H ₅ Ni ₂ Br ⁺	-	3.6	4.7	4.0	5.6	5.0	5.0	2.5	-	5.0
C ₃ H ₄ Ni ₂ Br ⁺	-	3.7	4.7	4.0	5.6	5.0	5.0	2.5	-	5.0
Ni ₂ Br ⁺	12.6	15.7	31.1	22.2	42.9	26.2	26.2	28.1	29.1	33.7
(C ₃ H ₅) ₂ Ni ⁺	56.5	92.0	85.5	69.3	87.1	100.0	100.0	70.4	85.4	83.3
C ₃ H ₅ Ni ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	80.6	100.0	100.0	100.0
Ni ⁺	15.1	20.5	30.4	6.2	17.8	17.9	17.9	16.7	25.4	38.8
TIC ^b	17.6	39.8	11.2	15.6	20.3	11.9	11.9	8.2	8.6	3.2

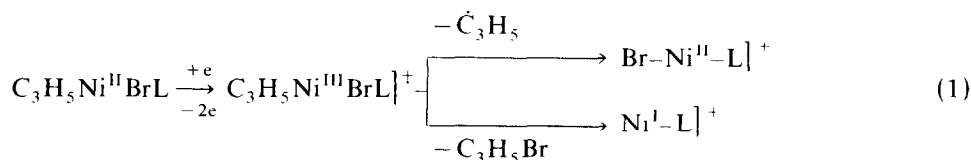
^a Fragmentierung des koordinierten Liganden, vgl. Schema 1 und 2. ^b Anteil nickelhaltiger Fragmente am Totalionenstrom ebenfalls in %.

3. Ligandenspaltung

4. Fragmentierungen am komplexierten Liganden

Die Allylradikalabspaltung tritt ausschliesslich bei I, II und III auf, während bei den Arylphosphit-Komplexen VI–IX Allylbromid als Neutalmolekül abgespalten wird.

Beide Zersetzungswege sind in Gl. 1 wiedergegeben.



Geht man davon aus, dass die Ionisation des Ausgangskomplexes durch Elektronenstoss einer Oxidation des Zentralatoms zum Nickel(III) entspricht, dann ist die Allylradikalabspaltung als Reduktion zu einem Nickel(II)- und die Eliminierung von Allylbromid als eine Reduktion zu einem Nickel(I)-Fragmentkomplex aufzufassen. Möglicherweise begünstigen die stärkeren Donatorliganden in den Komplexen I–V die Bildung des Nickel(II)-Fragments und die Arylphosphite als wesentlich schwächere Donatoren die reduktive Eliminierung zum Nickel(I)-Fragment. Die kinetische Labilität von Organynickel(III)-Komplexen in Bezug auf eine reduktive Eliminierung ist bekannt [7]

Der bei allen Verbindungen dominierende Zerfallsweg ist die Abspaltung des Liganden L. Überraschenderweise erscheint dabei nicht das Bruchstück $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$, sondern das entsprechende Dimere $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$. Dieses wird offenbar in einer sehr schnell verlaufenden Reaktion bereits während des Verdampfens in der Ionenquelle gebildet. Das durch thermische Zersetzung entstandene $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ und der freigesetzte Ligand zerfallen dann durch Elektronenstoss weiter, wie das entsprechende freie Bis(η^3 -allylnickelbromid) [8] bzw. der freie Ligand [9,10].

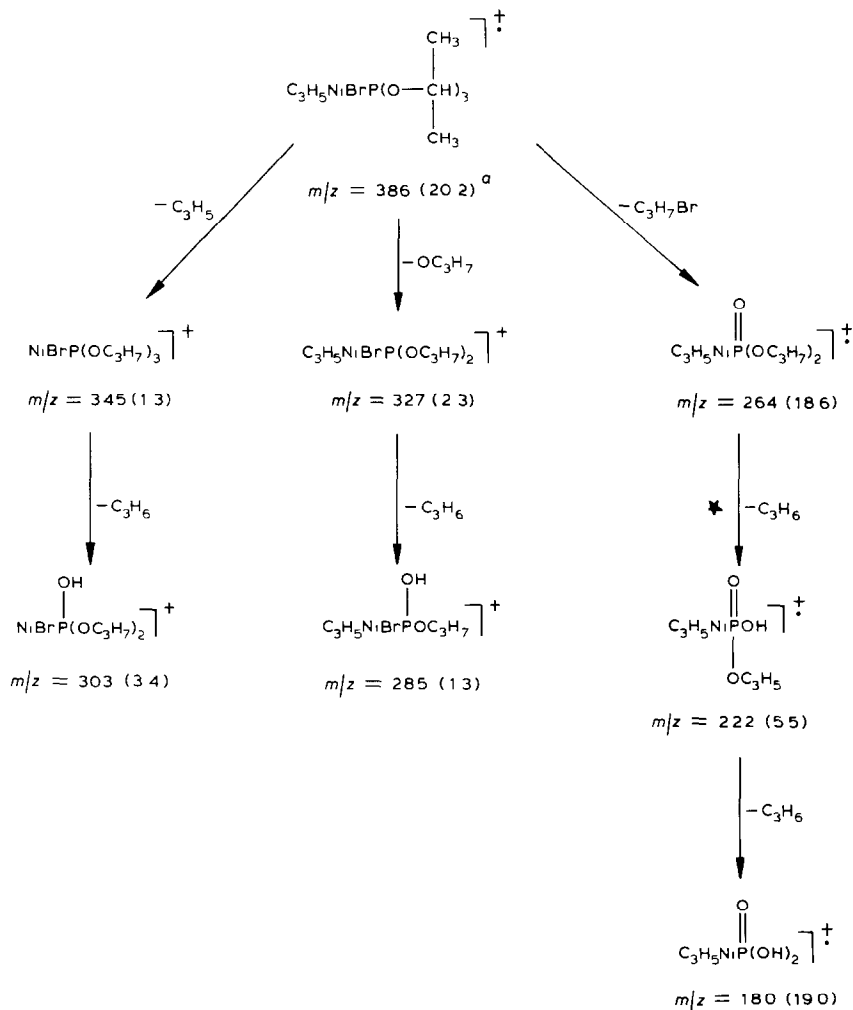
Die durch den $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ -Peak nachgewiesene Ligandenspaltung (Gl. 2) entspricht somit der umgekehrten Bildungsreaktion des $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBrL}$ -Komplexes, und es

TABELLE 2

INTENSITÄTSVERHALTNIS $Q = I(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2 / I(\text{Molekülpeak})$ FÜR DIE $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBrL}$ -KOMPLEXE I–IX IM VERGLEICH MIT DEM TOLMAN'SCHEN DONATOR-PARAMETER UND DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DER ENTSPRECHENDEN $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -KOMPLEXE FÜR DIE STEREOSPEZIFISCHE BUTADIENPOLYMERISATION

Komplex	L	Q (%)	ν (cm^{-1})	U ^a	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	% 1,2-
I	P(O-i-Pr) ₃	1.0	19.8	0.0	–	–	–
II	CN-t-Bu	2.5	–	0.0	–	–	–
III	PPh ₃	15.5	12.9	0.0	–	–	–
IV	AsPh ₃	∞	13.3 ^c	1	70	25	5
V	SbPh ₃	∞	11.4 ^c	10	87	11	4
VI	P(OPh) ₃	34.7	29.2	0.05	5	94	1
VII	P(OThym) ₃	19.5	28.5	0.2	66	26	8
VIII	P(O- <i>o</i> -Biph) ₃	∞	28.9	0.2	71	7	17
IX	P(O- <i>o</i> -t-BuPh) ₃	230	30.0	– ^b	–	–	–

^a U = Umsatz bei 25 °C in mol Butadien/mmol Ni h in Benzol. ^b $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -Komplex nicht isolierbar vgl. [11]. ^c Nach den Angaben von Bodner [12] berechnet.



^a Werte in Klammern beziehen sich auf % Basis der nickelhaltigen Fragmente, vgl. Tab. 1

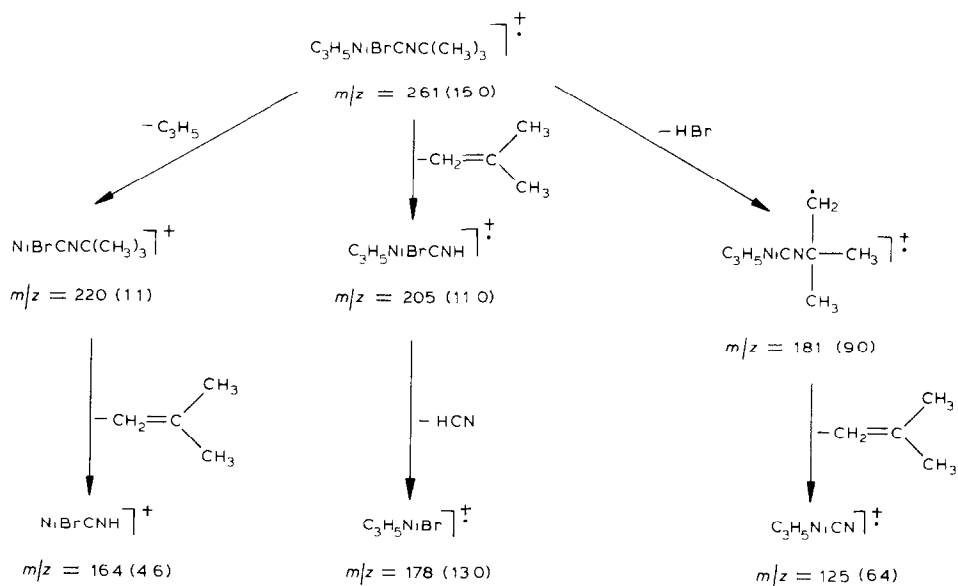
SCHEMA 1. Fragmentierungen am Liganden P(O-i-Pr)₃ im Komplex I.

sollte daher möglich sein, aus dem Intensitätsverhältnis $I(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2/I(\text{Molekülion})$ Rückschlüsse auf die thermische Stabilität der Komplexe bzw. auf die Stärke der Nickel-Ligand-Bindung zu ziehen.



In Tab. 2 ist der Intensitätsquotient $Q = I(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2/I(\text{Molekülion})$ dem Tolman'schen Ligandparameter ν und der katalytischen Aktivität und Selektivität der entsprechenden $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -Komplexe für die stereospezifische Butadienpolymerisation gegenübergestellt.

Wie daraus hervorgeht, ergeben sich für die Komplexe I–III die kleinsten Intensitätsverhältnisse. Das weist auf eine relativ hohe thermische Stabilität bzw. starke Nickel–Ligand-Bindung hin. Dieses wird für I und II auch durch die



SCHEMA 2. Fragmentierungen am Liganden CN-t-Bu im Komplex II

nachgewiesenen Fragmentierungen am koordinierten Liganden, vgl. Schema 1 und 2, die in Konkurrenz zur Ligandabspaltung nur bei diesen Komplexen gefunden wurden, deutlich. Besonders leicht werden die Liganden AsPh_3 und SbPh_3 abgespalten, das stimmt mit Angaben in der Literatur [4] überein. Im Fall der Arylphosphite wird ebenfalls eine relativ leichte Abspaltbarkeit nachgewiesen, die durch die niedrige Donatorstärke bedingt sein dürfte, aber offenbar auch durch die geometrische Struktur beeinflusst wird, so dass noch deutliche Unterschiede in der Stabilität resultieren. Vergleicht man die in dieser Weise für die $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBrL}$ -Komplexe ermittelte Koordinationstendenz der Liganden mit der katalytischen Aktivität und Selektivität der entsprechenden $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -Komplexe für die stereospezifische Butadienpolymerisation, dann ergibt sich, dass in Übereinstimmung mit der für Allylnickel(II)-Komplexe abgeleiteten katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung [1,2,3], eine hohe Aktivität und *cis*-Selektivität nur mit leicht abspaltbaren Liganden erreicht wird, während stärker gebundene Liganden katalytisch inaktive Komplexe ergeben.

Literatur

- 1 R. Taube und U. Schmidt, Z. Chem., 17 (1977) 349.
- 2 R. Taube, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR, 29 (1982) 73.
- 3 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, J. Prakt. Chem., 326 (1984) 1.
- 4 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 5 D. Walter und G. Wilke, Angew. Chem., 78 (1966) 941.

- 6 G. Wilke, DAS 1793788 (10. 08. 1963).
- 7 T.T. Tsou und J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1634; 101 (1979) 7547.
- 8 N. Stransky, R. Herzsuh, J.-P. Gehrke und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 353.
- 9 A.T. Rake und J.M. Miller, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1881.
- 10 J.L. Occolowitz und G.L. White, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1179.
- 11 R. Taube und J.-P. Gehrke, *Z. Chem.*, 23 (1983) 437.
- 12 G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951.