

JOM 23408

# Steuerung der Nickel(0)-katalysierten Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Phosphorliganden

Tamás Bartik, Gábor Nagy, Pál Kvintovics und Berit Happ

Institut für Organische Chemie, Universität Veszprém, H-8200 Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen den 10. September 1992)

## Abstract

We report here the first systematic investigation of the effects of concentration and properties of tertiary phosphines on the chemoselectivity of the homogeneous catalytic hydrosilylation of phenylacetylene with triphenylsilane using Nickel(0) catalyst. The presence of P-ligands is necessary to activate the catalytic system. Between the ligand/metal ratio 1/1–2/1 hydrosilylation of phenylacetylene is preferred to trimerisation. The three-dimensional ligand profile showed that phosphines with decreasing bulkiness control the products of hydrosilylation but phosphines with increasing bulkiness yield trimers of acetylene. Hydrosilylation is enhanced when the P-ligand is either more basic or less basic than triphenylphosphine. It was found that tertiary n-alkyl- and n-alkoxy-phosphines using a ligand/metal ratio 2/1 in the presence of  $\text{HSiPh}_3/\text{PhC}\equiv\text{CH} = 2/1$  product 85–90% hydrosilylation selectivity in preference to phenylacetylene.

## Zusammenfassung

Es wird über die erste systematische Untersuchung des Einflusses von Konzentration und Eigenschaften tertiärer Phosphane auf die Chemoselektivität der homogen-katalytischen Hydrosilylierung von Phenylacetylenen mit Triphenylsilan am Nickel(0)-Katalysator berichtet. Die Gegenwart von P-Liganden ist zur Aktivierung des katalytischen Systems notwendig. Die Hydrosilylierungsreaktion ist gegenüber der Trimerisierung favorisiert, wenn das Ligand/ $\text{Ni}^0$ -Verhältnis im Bereich zwischen 1/1 und 2/1 liegt. Das Ligandenprofil zeigt, daß Phosphane mit abnehmendem sterischen Parameter die katalytische Reaktion zu Hydrosilylierungsprodukten steuern. Dagegen führen Phosphane mit zunehmender Raumerfüllung zu Phenylacetylentrimeren. Die Hydrosilylierung wird bevorzugt, wenn die P-Liganden entweder eine größere oder eine kleinere Basizität als Triphenylphosphan aufweisen. Durch die folgenden Bedingungen wurden 85–90% Hydrosilylierungsprodukte bezogen auf Phenylacetylen erhalten:  $\text{L}/\text{Ni}^0 \rightarrow 2/1$ ,  $\text{L} = \text{P}(\text{n-Alkyl})_3$ ,  $\text{P}(\text{n-Alkoxy})_3$ ;  $\text{HSiPh}_3/\text{PhC}\equiv\text{CH} = 2/1$ .

## 1. Einleitung

Es ist bekannt, daß sich Acetylene an den unterschiedlichsten Nickel-Katalysator-Systemen oligomerisieren bzw. polymerisieren lassen [1–3]. Weiterhin können Reaktionen von Acetylenen mit Hydrosilanen unter homogen-katalytischen Bedingungen zur Bildung von Vinylsilanen führen. Dabei erwiesen sich Platin-Komplexe als erfolgreichste Katalysatoren [4–6]. Es wurde festgestellt, daß bei der Hydrosilylierung von substituierten Acetylenen sich hauptsächlich  $\beta$ -trans- und  $\alpha$ -Silyl-Produkte bilden [7–9]. Nickel-Kataly-

satoren zeigen unter bestimmten Bedingungen ebenfalls diese Aktivität [10], als Nebenreaktionen tritt jedoch Acetylen-Oligomerisation auf.

Im folgenden Artikel soll darüber berichtet werden, wie durch eine zweckmäßige Auswahl von Parametern und Liganden der untersuchte katalytische Prozeß entweder in Richtung der Acetylen-Hydrosilylierung oder -Trimerisierung gelenkt werden kann.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Untersuchung des katalytischen Systems bestehend aus Phenylacetylen, Triphenylsilan,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und tertiären Phosphanen konnte festgestellt

Correspondence to: Dr. T. Bartik.

werden, in welchem Maße es unter den gewählten Bedingungen (s. unten) zur Bildung von Hydrosilylierungsprodukten ( $\beta$ -*trans*-Ph<sub>3</sub>Si-Styrol,  $\alpha$ -Ph<sub>3</sub>Si-Styrol sowie Spuren von PhC≡CSiPh<sub>3</sub>) bzw. Acetyl-trimeren (1,2,4-Triphenylbenzol/ lineare Trimere = 13–16/1) kommt. Interessanterweise ist bei gleichbleibendem Ligand/Metall-Verhältnis der Produktanteil aus Acetylen-Hydrosilylierung bzw. -Trimerisierung relativ unabhängig vom Umsatz des Phenylacetylen ebenso wie von Temperaturänderungen. Letzteres ist eine Folge der ähnlichen Aktivierungsenergien für beide Reaktionen:  $E_{A(\text{Hsilyl})} = 3.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$ ,  $E_{A(\text{Actrim})} = 3.8 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$  (PEt<sub>3</sub>/Ni(COD)<sub>2</sub> = 2/1;  $T = 298\text{--}348 \text{ K}$ ). Dagegen üben andere Parameter, wie z.B. Ligand/Metall-Verhältnis oder Änderung der Ligandeneigenschaften, einen signifikanten Einfluß auf die Chemoselektivität der Reaktion aus.

### 2.1. Einfluß der Ligandkonzentration auf die Produktselektivität des katalytischen Systems

Eine Vielzahl von katalytischen Ergebnissen aus dem Bereich der Nickelorganischen Chemie belegt [11], daß neben der Qualität der Liganden auch die Ligandkonzentration bzw. das Ligand/Metall-Verhältnis einen wesentlichen Einfluß auf die Produktselektivität ausüben können.

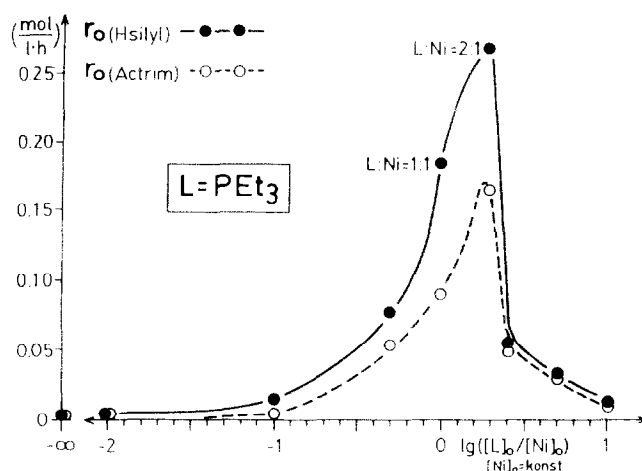


Abb. 1. Einfluß des Ligand/Metall-Verhältnisses auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ( $r_0$ ) bei der katalytischen Hydrosilylierung und Trimerisierung von PhC≡CH am Ni<sup>0</sup> ([PEt<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0–0.2 mol l<sup>-1</sup>; [PhC≡CH]<sub>0</sub> = 0.2 mol l<sup>-1</sup>; [HSiPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.2 mol/l; [Ni<sup>0</sup>]<sub>0</sub> = 0.002 mol l<sup>-1</sup>;  $t = 6 \text{ h}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{PhC}\equiv\text{CH}} = 0\text{--}50\%$ ).

Die Abb. 1 verdeutlicht den Effekt der Variation des Phosphan/Nickel-Verhältnisses ( $[\text{Ni}]_0 = \text{konst.}$ ) in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Acetylen-Hydrosilylierung sowie trimerisierung. Durch die bereits erwähnte Unabhängigkeit der Chemoselektivität vom Umsatz ist es erlaubt, die Anfangsreaktions-

TABELLE 1. Anteil der Hydrosilylierungsprodukte und Produktselektivität (" $\beta$ -*trans*"/" $\alpha$ ") der Ni<sup>0</sup>-katalysierten Reaktion von PhC≡CH mit HSiPh<sub>3</sub> in Anwesenheit unterschiedlicher Phosphane (Ligand/Nickel = 2/1; [PhC≡CH]<sub>0</sub> = 0.2 mol l<sup>-1</sup>; [HSiPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.2 mol l<sup>-1</sup>; [Ni<sup>0</sup>]<sub>0</sub> = 0.002 mol/l;  $t = 6 \text{ h}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{PhC}\equiv\text{CH}} = 85\text{--}100\%$ ; Die Phosphorliganden sind nach wachsender Basizität angeordnet.)

Ligand	Anteil der Hydrosilylierungsprodukte (%)	" $\beta$ - <i>trans</i> "/" $\alpha$ "	Ligand	Anteil der Hydrosilylierungsprodukte (%)	" $\beta$ - <i>trans</i> "/" $\alpha$ "
P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	0.7	∞	P <sup>n</sup> PrPh <sub>2</sub>	35.5	1.0
P( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> <sup>i</sup> Pr	1.5	∞	P( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Ph	2.3	3.6
PCy <sub>3</sub>	22.8	4.3	PMePh <sub>2</sub>	14.5	2.5
P( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr	5.4	6.6	P( <sup>t</sup> OBu) <sub>3</sub>	34.8	8.3
P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub>	32.1	8.2	PPh <sub>3</sub>	9.1	1.3
P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub>	56.5	0.8	PPh <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu)	27.5	0.6
P <sup>n</sup> Pr <sub>3</sub>	59.8	0.9	PPh <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr)	18.1	0.8
P <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>	39.3	1.9	PPh <sub>2</sub> (OEt)	27.4	1.1
PEt <sub>3</sub>	63.7	0.8	PPh <sub>2</sub> (OMe)	17.3	1.4
P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Ph	26.1	4.2	P(O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> Ph	46.1	0.7
PMe <sub>3</sub>	53.1	0.9	P(O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> Ph	53.2	0.7
P <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Ph	45.9	0.9	P(OEt) <sub>2</sub> Ph	41.9	0.9
P <sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> Ph	51.7	0.8	P(OMe) <sub>2</sub> Ph	39.8	0.9
PEt <sub>2</sub> Ph	54.4	1.5	P(O <sup>n</sup> Bu) <sub>3</sub>	67.2	0.6
PBz <sub>3</sub>	32.1	1.1	P(O <sup>n</sup> Pr) <sub>3</sub>	67.2	0.7
PMe <sub>2</sub> Ph	29.2	2.2	P(OEt) <sub>3</sub>	63.8	0.6
P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	3.2	3.1	P(OMe) <sub>3</sub>	60.7	0.7
P <sup>i</sup> PrPh <sub>2</sub>	29.1	1.3	P(OPh- <i>o</i> -Ph) <sub>3</sub>	3.3	1.6
P <sup>n</sup> BuPh <sub>2</sub>	33.0	1.0	P( <i>o</i> - <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	10.1	1.2
PEtPh <sub>2</sub>	27.2	1.2	P(OPh) <sub>3</sub>	19.9	0.7

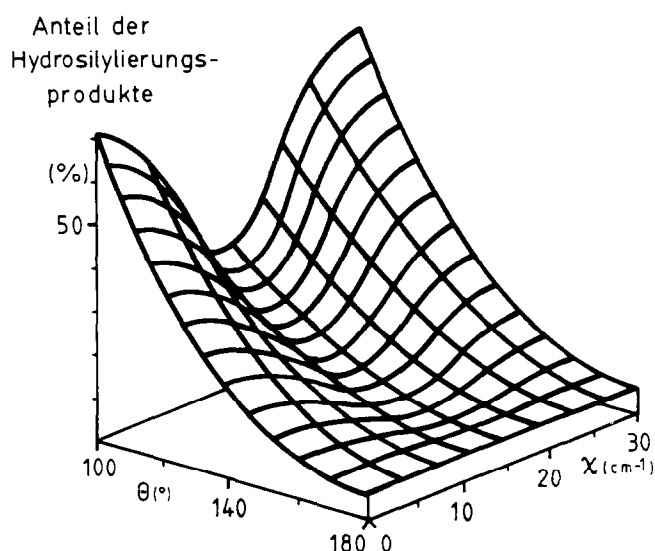


Abb. 2. Dreidimensionale Darstellung des prozentualen Anteils der  $\text{Ni}^0$ -katalysierten Acetylen-Hydrosilylierung an der Gesamtreaktion in Abhängigkeit vom sterischen und elektronischen Parameter [12] der angewandten Phosphane (Die Standardabweichung der Meßpunkte beträgt 8.5%).

geschwindigkeit ( $r_0$ ) als Parameter für die vertikale Achse zu wählen. Auf der anderen Achse wird entsprechend der Gleichgewichtsnatur der Ligand-Übergangsmetall-Assoziante der Logarithmus des Bruches, zusammengesetzt aus den Ausgangskonzentrationen der Phosphane und  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  ( $\lg[L]_0/[\text{Ni}]_0$ ), aufgetragen. Die Kurvenverläufe deuten darauf hin, daß bei Abwesenheit von Phosphorliganden das katalytische System unter den gewählten Bedingungen inaktiv ist. Dagegen führt die Erhöhung des Ligand/Nickel-Verhältnisses zur Aktivierung beider Prozesse. Die Hydrosilylierungsreaktion läuft bevorzugt ab, wenn das Ligand/Nickel-Verhältnis im Bereich zwischen 1/1 und 2/1 liegt. Große Ligandüberschüsse inhibieren den katalytischen Prozeß aufgrund der Blockierung freier Koordinationsstellen am Nickel(0)-Zentrum.

## 2.2. Einfluß der Ligandeigenschaften auf die Chemo- und Stereoselektivität

Es wurde festgestellt, daß Phosphorliganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften wesentliche Änderungen bei der Chemo- und Stereoselektivität der untersuchten metallorganischen Prozesse hervorrufen (s. Tab. 1).

In der Abb. 2 ist ein sogenanntes Ligandenprofil dargestellt, das den prozentualen Anteil an Hydrosilylierungsprodukten in Abhängigkeit von den sterischen ( $\theta$ ) und elektronischen ( $\chi$ ) Parametern [12] der eingesetzten Phosphane widerspiegelt. Es ist zu erken-

nen, daß die Chancen für die Hydrosilylierungsreaktion mit der Abnahme des sterischen Parameters steigen. Bezüglich des elektronischen Parameters erwiesen sich solche Liganden für die Hydrosilylierung als besonders geeignet, die sowohl eine zu- als auch eine abnehmende Basizität gegenüber Triphenylphosphan aufweisen, d.h. n-Alkyl- sowie n-Alkoxyphosphane. Bei Verwendung dieser Phosphorliganden wird die katalytische Reaktion zu 65–70% in Richtung der Hydrosilylierung gesteuert. Dagegen kommt es beim Einsatz von  $\text{P}(\text{tBu})_3$  oder  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-Ph})_3$  trotz der  $\text{HSiPh}_3$ -Gegenwart zur Bildung von Acetyltrimerprodukten (97–99%). Wahrscheinlich verhindert die große Raumerfüllung dieser Phosphane eine Koordination des  $\text{HSiPh}_3$  an das Nickelatom.

Ein weiterer Steuerungseffekt der Phosphorliganden kann bei der Produktverteilung der Hydrosilylierung von Phenylacetylen festgestellt werden. Mit wachsendem sterischem Anspruch der Phosphane (s. die Serie  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}^i\text{Bu}_3$ ,  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ,  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ ,  $\text{P}(\text{tBu})_2\text{Pr}$  in Tab. 1) steigt der Anteil des  $\beta$ -trans- $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Styrols auf Kosten des  $\alpha$ - $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Styrols und vice versa.

## 2.3. Kinetische Untersuchungen

Durch eine Reihe kinetischer Messungen konnte ermittelt werden, daß die Ausgangskomponenten in bezug auf die Hydrosilylierung bzw. Trimerisierung von Phenylacetylen unterschiedliche Reaktionsordnungen haben. Die Reaktionsordnungen für Phenylacetylen,  $\text{HSiPh}_3$  und  $\text{Ni}^0$  wurden für die Hydrosilylierung zu 0, 1 und 1 sowie für die Trimerisierung zu 1, 0 und 1 bestimmt. Dementsprechend führte der Einsatz von  $\text{HSiPh}_3$  im Überschuß zu einer weiteren Verbesserung der Selektivität zugunsten der Hydrosilylierungsprodukte.

Unter Berücksichtigung aller aufgezählten Erkenntnisse ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}/\text{HSiPh}_3 = 1/2$ ;  $\text{P}(\text{O}^n\text{Bu})_3/\text{Ni}^0 = 2/1$ ;  $\text{PhC}\equiv\text{CH}/\text{Ni}^0 = 100/1$ ;  $t = 6$  h;  $T = 50^\circ\text{C}$ ) kann die Nickel(0)-katalysierte Hydrosilylierung des Phenylacetylen mit Triphenylsilan mit einer nahezu 90%igen Selektivität verwirklicht werden [13].

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt sich mit der Überprüfung von Ligandeneffekten bei der Acetylen-Hydrosilylierung an homogenen Palladium- bzw. Platin-Katalysator-Systemen.

## 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mittels der Standard-Schlenk-Technik in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die GC-Analysen der katalytischen Versuche wurden an einem Gerät des Typs Hewlett-Packard 5830A angefertigt (20 m OV1 Kapillarsäule;  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  im Be-

reich von 100–300°C; Ar als Trägergas; FID-Detektor). Die folgenden GC-Faktoren wurden ermittelt:  $f_{\text{PhC}\equiv\text{CH}} = 0.949$ ,  $f_{\text{HSiPh}_3} = 1.167$ ,  $f_{\text{Ph}_3\text{SiCH}\equiv\text{CHPh}} = 0.905$ ,  $f_{(\text{Ph})\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}_2} = 0.905$ . Die Massenspektren wurden mit einem JEOL B300 GC-MS (JMA) Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden an einem AMX-300T NMR-Gerät aufgezeichnet.

Die katalytischen Reihenversuche wurden in dickwandigen Glasampullen durchgeführt. Die entsprechenden Mengen der toluolischen Stammlösungen von Phenylacetylen, Triphenylsilan, den Phosphorliganden und  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  wurden unter Ar-Atmosphäre in die Ampullen eingefüllt und diese durch Abschmelzen verschlossen. Die Glasreaktoren wurden in einem Thermostat befestigt und bei 50°C 6 h thermostatisiert. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Abkühlen der Ampullen auf –78°C gestoppt. Die GC-Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgte bei Raumtemperatur.

Das Produktspektrum der gewählten Modellreaktion ist bekannt. Die Acetylen-trimere wurden durch ihre Schmelzpunkte, MS- und NMR-Daten identifiziert [14]. Obwohl einige  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Hydrosilylierungsprodukte (Vinylsilane) aus der Literatur bekannt sind [15,16], konnten die Signale erst mit Hilfe von C-H-Korrelationen sowie 2D H-H COSY-Experimenten eindeutig zugeordnet werden.

$\beta$ -*trans*- $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Styrol.  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ , ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Vinylprot., 7.09 (d,  $J(\text{HH})$  18 Hz, 1H, CH); 7.25 (d,  $J(\text{HH})$  18 Hz, 1H, CH); Ph, 7.75–7.79 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $\text{Ph}_3\text{Si}$ , 7.10–7.31 (m, 15H,  $3\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$ , ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Styrol-Fragm., 128.69 (s, 1C, CH), 128.74 (s, 2C, CH), 129.89 (s, 2C, CH), 138.34 (s, 1C,  $\text{C}_q$ ), 149.51 (s, 1C, CH), 123.29 (s, 1C, HCSi);  $\text{Ph}_3\text{Si}$ , 134.99 (s, 3C,  $\text{C}_q$ ), 136.48 (s, 6C, CH), 128.31 (s, 6C, CH), 127.17 (s, 3C, CH).

$\alpha$ - $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Styrol.  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ , ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Vinylprot., 5.77 (d,  $J(\text{HH})$  2.8 Hz,  $1\text{H}_A$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6.23 (d,  $J(\text{HH})$  2.8 Hz,  $1\text{H}_B$ ,  $\text{CH}_2$ ); Ph, 7.64–7.66 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $\text{Ph}_3\text{Si}$ , 6.95–7.17 (m, 15H,  $3\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$ , ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

Styrol-Fragm., 127.12 (s, 1C, CH), 128.84 (s, 2C, CH), 129.84 (s, 2C, CH), 137.50 (s, 1C,  $\text{C}_q(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 144.31 (s, 1C,  $\text{C}_q$ ), 134.01 (s, 1C,  $\text{CH}_2(\text{Dept-135})$ );  $\text{Ph}_3\text{Si}$ , 134.74 (s, 3C,  $\text{C}_q$ ), 136.82 (s, 6C, CH), 128.50 (s, 6C, CH), 128.20 (s, 3C, CH).

## Dank

Die Autoren bedanken sich bei Herrn Prof. Dr. Paul Heimbach (verstorben 1991) für die Ermöglichung und bei Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann für die Durchführung der NMR-Messungen am 300 MHz Bruker NMR-Gerät der Universität Essen.

## Literatur

- 1 L.S. Meriwether, E.C. Colthup und G.W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5163.
- 2 L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup und G.W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3930.
- 3 G. Hermann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.
- 4 J.L. Speier, J.A. Webster und G.H. Bornes, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 974.
- 5 R.A. Benkeser, M.L. Burrons, L.E. Nelson und J.V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4385.
- 6 R.A. Benkeser, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 133.
- 7 I.G. Jovel, Y.Sh. Goldberg, M.V. Shymanska und E. Lukevics, *Organometallics*, 6 (1987) 1410.
- 8 L.I. Kopylova, N.D. Ivanova, V.N. Voropaev, E.N. Satsuk, N.I. Shergina, L.V. Sherstyannikova und M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 58 (1988) 806.
- 9 V. Gevorgyan, L. Borisova, J. Popelis, E. Lukevics, Z. Foltynowicz, J. Gulinski und B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 15.
- 10 Y. Kiso, M. Kumada, K. Tamao und M. Umemo, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 297.
- 11 P. Heimbach und T. Bartik, *An Ordering Concept on the Basis of Alternative Principles in Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989.
- 12 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 13 Ungarisches Patent: 18353/92.
- 14 R.C. Doss und P.W. Solomon, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1567.
- 15 A.G. Brook, J.M. Duff und W.F. Reynolds, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 293.
- 16 R.S. Tanke und R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7984.