Übergangsmetallkomplexe mit polymeren Liganden

Transition Metal Complexes with Polymeric Ligands

WOLFGANG BECK, ROLAND HÖFER, JÜRGEN ERBE,
HARTMUT MENZEL, ULRICH NAGEL
und GISELA PLATZEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität
München

(Z. Naturforsch. **29b**, 567–568 [1974]; eingegangen am 28. März 1974)

Transition metal complexes, Polymeric ligands

A number of metal complexes with the polymeric diphenylbenzylphosphine ligand has been prepared. Disubstituted N-heterocycles are available from polymer bound palladium azide with nitriles or acetylenes. Some new polymeric N-donor ligands have been obtained.

In den letzten Jahren wird Komplexen mit polymeren Liganden, vor allem im Hinblick auf die

,Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren', großes Interesse entgegengebracht^{1–8}. Als Liganden werden vor allem Polystyrolerivate mit funktionellen Gruppen z. B. X = –PR₂, –NR₂, –SR eingesetzt.

Wir berichten im folgenden über eine Reihe von neuen Komplexen mit polymeren Liganden. In präparativer Hinsicht liegt der besondere Vorteil in ihrer Unlöslichkeit und damit leichten Abtrennbarkeit aus flüssiger Phase.

Die Metallocarbonyl-Komplexe (1)–(8) mit polymerem Diphenylbenzylphosphin⁹ (X = –PPh₂, im folgenden mit PPh_2 bezeichnet), wurden durch thermische oder photochemische Substitution von CO oder PPh₃ mit PPh_2 erhalten. Sie lassen sich an Hand der ν CO-Absorptionen durch Vergleich mit

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BECK, Institut für Anorg. Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

Tab. I. Metallocarbonylkomplexe mit polymerem Diphenylbenzylphosphin.

Verbindung	Metall- gehalt [%]	Darstellung	IR: ν_{CO} [cm ⁻¹] (fest in KBr)
(1) (OC) ₅ M–PPh ₂ PPh_2 1 a M = Cr	3,24	M(CO) ₆ + PPh ₂ PPh_2 h ν , 20 °C, THF	2061(m), 1982(m), 1932(s), 1879(sh)
1 b M = Mo	6,09		2070(m), 1987(m), 1933(s), 1881(sh)
1 c M = W			2073(m), 1980(m), 1922(ss)
(2) (OC) ₃ NiPPh ₂ PPh_2	3,65	Ni(CO) ₄ + PPh ₂ PPh_2 20 °C, THF	2067(m), 1995(s), 1983(s)
(3) (OC) ₂ Ni(PPh ₃)PPh ₂ PPh_2		Ni(CO) ₃ PPh ₃ + PPh ₂ PPh_2 ^a 20 °C, THF oder Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ + PPh ₂ PPh_2 20 °C, THF	1998(s), 1937(s)
(4) HCo(CO) ₃ PPh ₂ PPh_2	5,03	HCo(CO) ₄ + PPh ₂ PPh_2 –72 °C, THF	2048(m), 1972(s), 1969(s)
(5) <i>cis</i> –Mn(CO) ₄ (X)PPh ₂ PPh_2 5 a X = Cl		Mn(CO) ₅ X + PPh ₂ PPh_2 20 °C, HCCl ₃	2090(w), 2019(s), 2004(s), 1949(s)
5 b X = Br	4,4		2087(m), 2016(s), 2003(s), 1950(s)
5 c X = J	2,7		2080(m), 2011(s), 2000(s), 1950(s)
(6) π –H ₃ C–C ₅ H ₄ Mn(CO) ₂ –PPh ₂ PPh_2		π –H ₃ CC ₅ H ₄ Mn(CO) ₃ + PPh ₂ PPh_2 20 °C, h ν , THF	2017(vw), 1927(s), 1860(s)
(7) π –H ₃ CC ₅ H ₄ Mn(CO)(PPh ₃)PPh ₂ PPh_2 im Gemisch mit Verbindung 6		π –H ₃ CC ₅ H ₄ Mn(CO) ₂ (PPh ₃) + PPh ₂ PPh_2 THF, h ν oder π –H ₃ CC ₅ H ₄ Mn(CO) ₂ (PPh ₂ PPh_2) + PPh ₃ THF, h ν	1821(s)
(8) π –Toluol–Cr(CO) ₂ PPh ₂ PPh_2 ^b	2,08	π –Toluol–Cr(CO) ₃ + PPh ₂ PPh_2 20 °C, THF NaMn(CO) ₅ + Merrifield-Harz, 20 °C, THF	1882(s), 1825(s) 2015(m), 2042(m, sh), 2005 (vs, breit)
(9) (CO) ₅ Mn–CH ₂ –C ₆ H ₅ PPh_2		Na(π –C ₅ H ₅)Mo(CO) ₃ + Merrifield-Harz, 20 °C, THF	2012(vs), 1920(vs)
(10) π –C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ –CH ₂ –C ₆ H ₄ PPh_2			

^a Mit Verbindung 2 als Nebenprodukt. ^b Mit Verbindung 1a als Nebenprodukt.

den entsprechenden monomeren Triphenylphosphin-Komplexen eindeutig charakterisieren (vgl. Tab. I). Der Hydrido-Komplex (4) katalysiert die Hydroformylierung von Cyclohexen und Hexen (I) (30 atm. CO, 45 atm. H₂, 180 °C, 3 h).

Weitere Metall(0)-Komplexe von Palladium und Platin sind durch Umsetzung von Bis(dibenzyliden-aceton)palladium(0) bzw. von Pt(PPh₃)₄ oder (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) mit PPh_2 in Benzol zugänglich. Die Analyse der Platin(0)-Verbindung entspricht der Zusammensetzung (Ph₃P)₃Pt(PPh₂ PPh_2). Das Röntgenphotoelektronenspektrum weist den Palladium-Komplex (gef. Atomverhältnis Pd/P = 1:4) als Metall(0)-Verbindung aus (vgl. Tab. II).

Tab. II. Pd-3d-Bindungsenergien (eV; relativ zu C 1s = 285,0 eV) von Phosphinpalladium(0)-Komplexen*.

	Pd 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}
(Ph ₃ P) ₄ Pd	342,2	337,0
(PPh_2) ₄ Pd	342,5	337,4

* Herrn Dipl.-Chem. F. Holsboer danken wir für die Röntgenphotoelektronenspektren.

Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung des Typs

entstehen durch Umsetzung von Carbonylmetallaten mit chlormethyliertem Polystyrol (Verbindung 9 und 10, Tab. I) oder durch oxidative Addition von Merrifield-Harz an (PPh₃)₂Pt(C₂H₄) (20 °C, Benzol, 1 d, 50% Umsatz).

Azido-palladium(II)-Komplexe mit dem polymeren PPh_2 -Liganden (zugänglich durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von [Pd(N₃)₄]²⁻¹⁰ mit PPh_2 oder durch heterogene Umsetzung von

PdCl₄²⁻ mit PPh_2 und anschließendem Austausch von Chlorid gegen N₃⁻ mit NaN₃ (in Wasser)) sind zur gefahrlosen Darstellung von disubstituierten 5-Ring-N-Heterocyclen geeignet. Sie reagieren wie die monomeren Komplexe (R₃P)₂Pd(N₃)₂¹¹ unter milden Bedingungen (20 °C) mit Nitrilen und Acetylendicarbonsäureester zu (polymeren) Tetrazolato- bzw. Triazolato-Komplexen, aus denen mit äthanolischer HCl oder Acylchloriden die betreffenden Heterocyclen unter Bildung des Chloro-Polyphosphin-Komplexes abgespalten werden können. Der Azidokomplex läßt sich durch Austausch von Cl⁻ gegen N₃⁻ (mit NaN₃) quantitativ regenerieren.

Beachtung verdient die Reaktion des festen Azidopolyphosphin-Pd(II)-Komplexes (ν_{asN_3} : 2023 cm⁻¹) mit CO-Gas, die bei 1 atm. und Raumtemperatur die Isocyanat-Verbindung (ν_{asNCO} : 2206 cm⁻¹) liefert¹²:

Neue polymere Liganden mit N-Donatoren sind durch Umsetzung von chlormethyliertem Polystyrol mit Ammoniak, Urotropin oder Phthalimid-Kalium (X = -NH₂), mit Polyaminen (X = -NH(CH₂)₂NH₂, -NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂, -NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂) zugänglich. Ein weiteres polymeres Amin (X = -CH₂NH₂) erhielten wir über das Nitril (X = -CN) durch Reduktion mit LiAlH₄.

Die primären Aminogruppen dieser Polymeren reagieren mit Aldehyden (Pyridin-2-carbaldehyd, Salicylaldehyd) zu Schiff-Base-Liganden.

Durch die Sommelet-Reaktion ist aus chlormethyliertem Polystyrol 'Polymerer Benzaldehyd' zugänglich, der als Ausgangsmaterial für weitere Liganden dienen kann.

Die polymeren mehrzähligen N-Liganden liefern erwartungsgemäß zahlreiche Komplexe mit Übergangsmetallkationen (z.B. Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Cu²⁺, Ag⁺), die z.Z. auf katalytische Wirksamkeit geprüft werden.

¹ Catalysis, Progress in Research, Edited by F. BASOLO and R. L. BURWELL JR., Plenum Press, London 1973.

² W. O. HAAG und D. D. WHITEHURST, Belg. Patent Nr. 721, 686 [1969].

³ J. P. COLLMAN, L. S. HEGEDUS, M. P. COOKE, J. R. NORTON, G. Dolcetti und D. N. MARQUARDT, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1789 [1972].

⁴ R. H. GRUBBS, C. GIBBONS, L. C. KROLL, W. D. BONDS JR. und C. H. BRUBAKER JR., J. Amer. chem. Soc. **95**, 2373 [1973].

⁵ M. CAPKA, P. SVOBODA, M. CERNÝ und J. HETFLÉJŠ, Tetrahedron Letters [London] **50**, 4787 [1971].

⁶ H. BRUNER und J. C. BAILAR JR., Inorg. Chem. **12**, 1465 [1973].

⁷ C. U. PITTMAN JR., Chem. Technol. **1971**, 416.

⁸ H. G. BIEDERMANN, J. OBSWANDNER und K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1332 [1972].

⁹ Dargestellt nach W. O. HAAG und D. D. WHITE-

HURST² aus KPPH₂ (K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959]) und chlormethyliertem Polystyrol (Merrifield-Harz, Fa. Merck), wobei Cl quantitativ durch PPh₂ substituiert wird. In dem polymeren Liganden ist durchschnittlich an jede 5. Styroleinheit ein P-Atom gebunden.

¹⁰ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN und K. FELD, Chem. Ber. **100**, 2335 [1967].

¹¹ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, H. BOCK und M. BAUDER, Chem. Ber. **102**, 3637 [1969].

¹² Vgl. W. BECK, W. P. FEHLHAMMER und H. SCHÄCHL, Chem. Ber. **102**, 1976 [1969].

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden unabhängig von uns die Verbindungen **1a**–**1c**, **3**, **6** und **9** beschrieben (C. U. PITTMANN und G. O. EVANS, Chem. tech **1973**, 560; G. O. EVANS, C. U. PITTMANN, R. McMILLAN, R. T. BEACH und R. JONES, J. Organometal. Chem. **67**, 295 [1974].