

JOM 23572

Komplekkatalyse

XLII. * Die Kristallstruktur des η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(*E*), 6(*E*), 10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)hexafluorophosphats – ein Beitrag zur Klärung der Katalysatorstruktur für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens

Rudolf Taube und Steffen Wache

Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, O-4200 Merseburg (Deutschland)

Joachim Sieler und Rhett Kempe

Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Linnéstr. 3, O-7010 Leipzig (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1992)

Abstract

Single crystals of the title complex could be obtained from a solution of CH_2Cl_2 . The X-ray structure analysis shows an almost planar η^3, η^2, η^2 -coordination of the C_{12} -chain around the central nickel atom. The C3-substituted allyl group exhibits the *syn*-configuration and for the two double bonds an *E*- and a *Z*-configuration is found. The quasi-planar arrangement of the C_{12} -chain leaves the nickel atom open for further coordination from one side, and there is an observed weak interaction with the hexafluorophosphate anion. From the structure of the complex, detailed conclusions can be derived concerning the catalyst structure and the mechanism of the 1,4-*cis* polymerization of butadiene.

Zusammenfassung

Einkristalle des Titelkomplexes konnten aus einer Lösung in CH_2Cl_2 erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt für die C_{12} -Kette eine annähernd planare η^3, η^2, η^2 -Koordination am Nickel-Zentralatom. Die C3-substituierte Allylgruppe liegt in der *syn*-Konfiguration vor und für die zwei Doppelbindungen wird eine *E*- und eine *Z*-Konfiguration gefunden. Die quasi planare Anordnung der C_{12} -Kette läßt eine Koordinationsstelle am Nickelatom frei, an der eine schwache Wechselwirkung mit dem Hexafluorophosphatanion beobachtet wird. Aus der Struktur des Komplexes können detailliertere Schlußfolgerungen zur Katalysatorstruktur und zum Mechanismus der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens abgeleitet werden.

1. Einleitung

Zur Klärung der Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in der allylnickelkomplekkatalysierten Butadienpolymerisation [2,3] haben wir die ligandfreien C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ [4],

$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ [5], BF_4 , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$, O_3SCF_3 [6]) als neue strukturell definierte Komplekkatalysatoren eingeführt und damit die Bedeutung sowohl des Polybutadienylnickel(II)-Kations als auch der Anionen-Koordination am Nickel für die katalytische Wirkung untersucht. Die Darstellung der Komplexe erfolgte durch partielle Protolyse des bekannten C_{12} -Diallylnickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ mit der betreffenden Brönsted-Säure in Ether bei tiefer Temperatur. ^{13}C -NMR-spektroskopisch konnte die Struktur der C_{12} -

Correspondence to: Prof. Dr. R. Taube.

* XLI. Mitteilung, siehe Lit. [1].

Kette und ihre η^3, η^2, η^2 -Koordination am Nickel nachgewiesen werden. Für die Konfiguration der Doppelbindungen ergaben sich entsprechende Hinweise, während die Konformation der Kette und die Art der Anionen-Koordination noch völlig ungeklärt blieb. Nachfolgend wird über die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse des C_{12} -Allylnickel(II)-hexafluorophosphats $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ berichtet, die erstmalig eine vollständige Aussage zur Struktur dieses Komplextyps ermöglicht und sehr wesentlich zum Verständnis der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehung beiträgt.

2. Experimenteller Teil

2.1. Züchtung der Einkristalle

In einem Schlenkgefäß wurde unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 0,5 g (1,36 mmol) des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ in 5 ml CH_2Cl_2 vorsichtig mit 5 ml Diethylether überschichtet und dann über Trockeneis bei -78°C aufbewahrt. Es schieden sich kleine orangebraune Kristalle ab, die über eine G4-Fritte abfiltriert, mit wenig gekühltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Unter dem Mikroskop wurde daraus ein geeigneter Einkristall ausgewählt.

2.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$

Die sehr luftempfindlichen, orangefarbenen Kristalle wurden unter Argon in eine Glaskapillare gefüllt und bei 193 K vermessen. Die kristallographischen Daten und Details der Strukturbestimmung sind aus Tab. 1 zu entnehmen [9*]. Die Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ mit der Atomnummerierung, aus Abb. 2 ist die Anordnung von Anion und Kation in der Elementarzelle ersichtlich. In Abb. 3 wird die Molekülstruktur des Kations $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ in der Draufsicht wiedergegeben, Abb. 4 zeigt eine Kalottendarstellung des Komplexes zur Veranschaulichung der Raumerfüllung und Tabelle 3 enthält eine strukturelevante Auswahl von Atomabständen und Bindungswinkeln.

Die C_{12} -Kette ist über die Allylgruppe mit den Atomen C1, C2 und C3 und über die beiden Doppelbindungen mit den Atomen C6 und C7 bzw. C10 und

TABELLE 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{PF}_6\text{Ni}$
Molmasse	366,9
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten in (Å) and (°)	$a = 8,444(1) \quad \alpha = 90$ $b = 13,227(2) \quad \beta = 90,79(1)$ $c = 13,063(2) \quad \gamma = 90$
Zellvolumen (Å ³)	1459,0(3)
Z	4
d_{ber} (g cm ⁻³)	1,67
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	14,9
Kristallgröße (mm)	0,2 × 0,1 × 0,4
Meßgerät	Syntex P ₂₁
Temperatur (K)	193
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	52
scan-Art	$2\theta-\theta$
hkl -Bereich	$0 < h < 10$ $0 < k < 16$ $-16 < l < 16$
Reflexe gemessen	3253
unabhängig	2883 ($R_{\text{int}} = 0,016$)
beobachtet	2287 ($F > 3,0\sigma(F)$)
Absorption	ψ -scan (10 Reflexe)
Verfeinerung	
anisotrop	Ni, P, C, F
isotrop	H
Zahl der Parameter	251
R-Werte	$R = 0,044 \quad R_w = 0,036$
Wichtung	$w = 1/\sigma^2(F) + 0,00008F^2$
max. Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0,3
Rechenprogramme	SHELX86 [7] SHELXTL-PLUS [8]

C11, entsprechend einer η^3, η^2, η^2 -Koordination, am Nickel gebunden. Für die aliphatischen C-Atome C4 und C5 sowie C8 und C9 ergeben sich erwartungsgemäß keine Anzeichen für eine Bindungswechselwirkung mit dem Nickel.

Die quasi cyclische Anordnung der C_{12} -Kette am Nickel kann links (vgl. Abb. 3) oder rechts gerichtet erfolgen. Beide Formen des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kations verhalten sich wie Bild und Spiegelbild und liegen gemeinsam in der Elementarzelle der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ vor.

Die Koordinationsgeometrie des Nickels kann als planar beschrieben werden. Ermittelt man von den Doppelbindungen C6–C7 und C10–C11 die Schwerpunkte S(C6, C7) bzw. S(C10, C11) und berechnet mit diesen Koordinaten und den Atomen Ni1, C1 und C3 die beste Ausgleichsebene, dann hat das Atom C1 mit 0,20 Å die größte Abweichung von dieser Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Ni1, C1, C3 und Ni1, S(C6, C7), S(C10, C11) beträgt 7,6°. Die beiden Doppelbindungen weichen in ihrer Anordnung sehr deutlich von der Orthogonalität zur Komplexebene ab.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

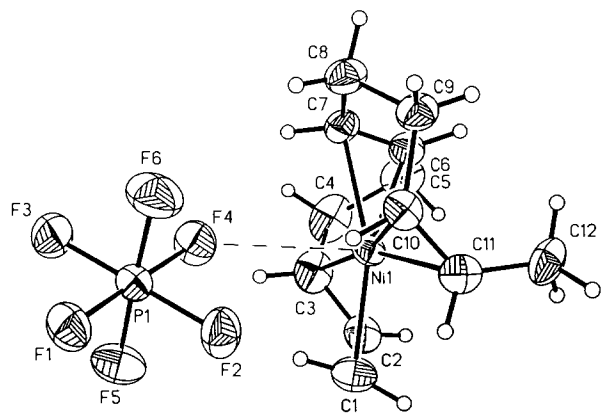
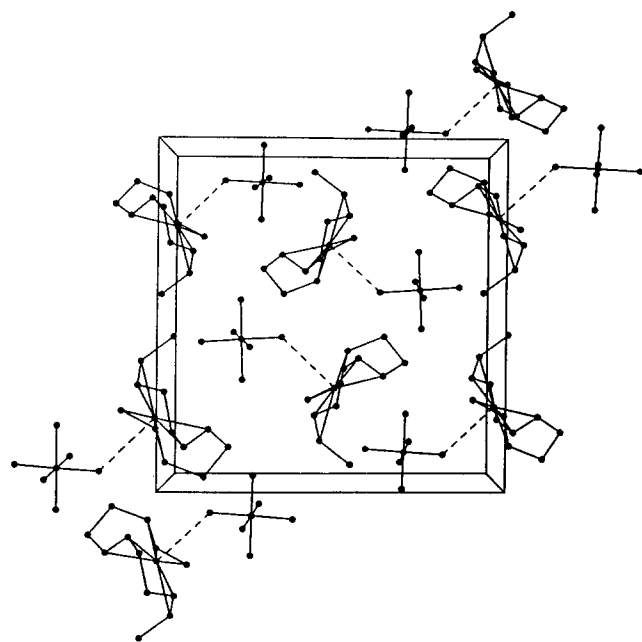
TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) *

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ni1	26202(5)	28470(3)	48979(3)	272(1)
P1	36683(11)	42555(7)	77019(7)	318(3)
F1	39546(27)	41733(17)	89053(15)	474(8)
F2	32833(28)	30695(15)	76608(16)	486(8)
F3	40528(31)	54287(17)	77392(17)	596(9)
F4	33853(27)	43225(17)	64856(15)	485(8)
F5	18430(25)	44787(18)	78733(17)	510(8)
F6	54860(26)	40114(20)	74984(18)	625(10)
C1	5418(44)	25746(35)	56688(35)	460(15)
C2	2631(41)	30470(30)	47365(31)	393(14)
C3	10694(47)	39514(31)	45231(34)	451(15)
C4	12654(56)	43663(37)	34733(39)	570(18)
C5	21915(51)	35933(36)	28475(31)	475(15)
C6	35820(46)	31806(29)	34555(28)	361(13)
C7	44286(42)	36994(28)	41814(27)	330(12)
C8	59903(47)	33528(31)	46119(33)	407(14)
C9	59651(41)	22313(31)	48381(31)	374(13)
C10	45661(41)	20021(27)	55087(26)	308(12)
C11	33994(43)	13097(29)	53388(29)	356(13)
C12	32373(50)	6267(31)	44262(37)	463(15)

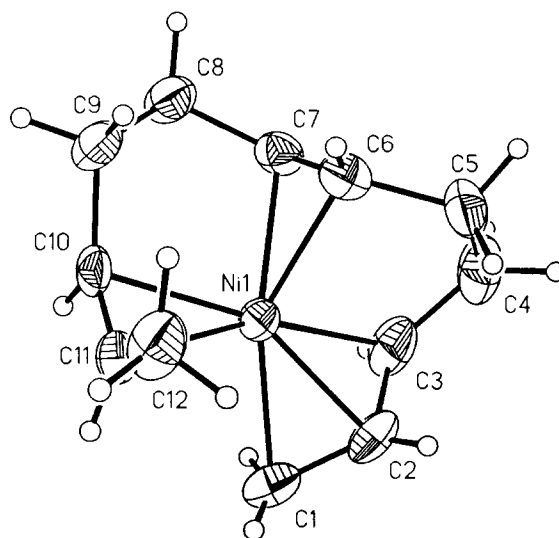
* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*ij*} Tensors.

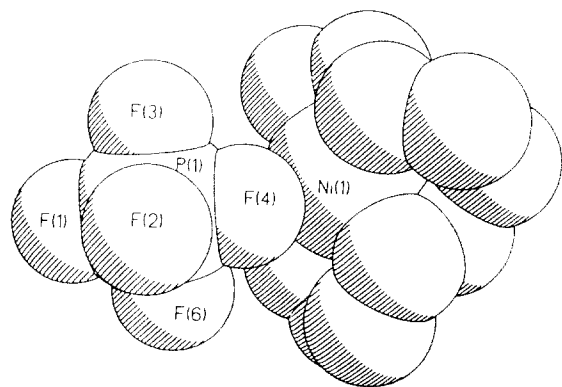
Die Doppelbindung C6–C7 bildet mit der Ebene aus den Atomen Ni1, C1, C3 einen Winkel von 78,2° und die Doppelbindung C10–C11 nimmt einen Winkel von 46,8° ein.

Die am C3-Atom substituierte Allylgruppe liegt in der *syn*-Konfiguration vor; der Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 beträgt 160,9°. Die beiden Doppelbindungen unterscheiden sich in ihrer Konfiguration. Während die Doppelbindung C6–C7 mit dem Torsionswinkel C₅–C₆–C₇–C₈ von 166,8° *trans*-ständig substituiert ist, ergibt sich für die Doppelbindung C10–C11 die *cis*-Konfiguration mit dem Torsionswinkel C9–C10–C11–C12 von 1,1°.

Abb. 1. Molekülstruktur des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ mit der Atomnummerierung.Abb. 2. Aufbau der Elementarzelle für $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$.

Die η^3 -Koordination der Allylgruppe am Nickel erfolgt mit einem etwas größeren Abstand für Ni1–C1 von 2,067 (4) Å und den signifikant kleineren Abständen für Ni1–C2 und Ni1–C3 von 2,016 (4) Å bzw. 2,018 (4) Å. Im Vergleich zum C₈-Allylkomplex $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ [1] sind die Ni–C-Abstände für die Allylgruppe geringfügig kürzer. Das könnte die Folge einer stärkeren Akzeptorwirkung des Nickel(II) im C₁₂-Allylkomplex sein. Damit in Einklang stehen

Abb. 3. Molekülstruktur des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation in der Draufsicht.

Abb. 4. Kalottendarstellung der Struktur des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$.TABELLE 3. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$

Ni1-C1	2,067(4)	C1-C2	1,387(6)
Ni1-C2	2,016(4)	C2-C3	1,406(6)
Ni1-C3	2,018(4)	C3-C4	1,489(7)
Ni1-C4	2,958(5)	C4-C5	1,531(7)
Ni1-C5	2,873(4)	C5-C6	1,511(6)
Ni1-C6	2,109(4)	C6-C7	1,365(5)
Ni1-C7	2,126(4)	C7-C8	1,498(5)
Ni1-C8	2,952(4)	C8-C9	1,513(6)
Ni1-C9	2,942(4)	C9-C10	1,511(5)
Ni1-C10	2,133(4)	C10-C11	1,361(5)
Ni1-C11	2,211(4)	C11-C12	1,501(6)
P1-F1	1,591(2)	Ni1-F4	2,914(2)
P1-F2	1,603(2)	Ni1-F2	3,657(2)
P1-F3	1,586(2)	Ni1-F5	4,502(2)
P1-F4	1,606(2)		
P1-F5	1,588(2)		
P1-F6	1,595(2)		
C1-Ni1-C2	39,7(2)	C1-Ni1-C7	158,0(2)
C2-Ni1-C3	40,8(2)	C1-Ni1-C6	144,3(2)
C3-Ni1-C6	83,6(2)	C1-Ni1-C10	112,2(2)
C1-Ni1-C3	72,0(2)	C1-Ni1-C11	88,0(2)
C6-Ni1-C7	37,6(2)	C2-Ni1-C6	105,7(2)
C7-Ni1-C10	83,6(1)	C2-Ni1-C11	116,0(1)
C10-Ni1-C11	36,5(2)	C3-Ni1-C7	88,7(2)
		C3-Ni1-C10	164,6(2)
		C6-Ni1-C11	108,0(1)
		C7-Ni1-C10	83,6(1)
C1-C2-C3	118,7(4)		
C2-C3-C4	123,8(4)		
C3-C4-C5	108,1(4)		
C4-C5-C6	111,1(3)		
C5-C6-C7	125,4(4)		
C6-C7-C8	123,8(3)		
C7-C8-C9	111,0(3)		
C8-C9-C10	108,9(3)		
C9-C10-C11	127,6(3)		
C10-C11-C12	126,3(3)		
Ni1-F4-P1	134,1(1)		

auch die etwas größeren C-C-Abstände in der Allylgruppe, die für C1-C2 1,387 (6) Å und für C2-C3 1,406 (6) Å betragen.

Die beiden Doppelbindungen C6-C7 und C10-C11 sind mit den Bindungslängen für Ni1-C6 von 2,109 (4) Å und für Ni1-C7 von 2,126 (4) Å bzw. für Ni1-C10 von 2,113 (4) Å und dem deutlich größeren Abstand für Ni1-C11 von 2,211 (4) Å am Nickel nicht symmetrisch koordiniert. Für die C-C-Bindungsabstände in den Doppelbindungen ergibt sich mit 1,365 (5) Å für C6-C7 und mit 1,361 (5) Å für C10-C11 gegenüber dem Normalwert für die $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung von 1,33 Å [10] eine deutliche Aufweitung.

Dieser Effekt läßt sich in Einklang mit der ^{13}C -NMR-spektroskopisch gefundenen Hochfeldverschiebung [4] auf eine entsprechende Elektronendichteübertragung in die antibindenden π^* -Orbitale der Doppelbindungen zurückzuführen, wobei die Donorwirkung der Allylgruppe auf das Nickel(II) von entscheidender Bedeutung ist.

Für die C-C-Einfachbindungen C3-C4, C5-C6, C7-C8, C9-C10, C11-C12 sowie C4-C5 und C8-C9 werden Bindungslängen gefunden, die von den betreffenden Normalwerten der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ bzw. $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung von 1,50 Å bzw. 1,54 Å [10] nur geringfügig abweichen.

Die ringförmige Koordinationsgeometrie der C_{12} -Kette ermöglicht sterisch eine Bindungswechselwirkung des Anions mit dem Nickel-Zentralatom senkrecht zur Komplexebene auf der zur Methylgruppe abgewandten Seite. Das PF_6^- -Anion wird entsprechend mit einem Abstand Ni1-F4 von 2,914 (2) Å und einem Bindungswinkel Ni1-F4-P1 von 134° koordinativ am Nickel gebunden. Geht man vom Oktaederradius des Ni^{IV} mit einer spingepaarten $3d^6$ -Konfiguration aus (1,21 Å [11]) und nimmt für den Übergang zum Nickel(II) mit einer spingepaarten $3d^8$ -Konfiguration infolge der Doppelbesetzung des $3d_{z^2}$ -Orbitals eine Abstandsvergrößerung in z-Richtung um 0,36 Å an, * dann wird mit dem van der Waals-Radius für das Fluoratom von 1,35 Å [11] der experimentell gefundene Ni-F-Abstand erreicht. Daraus kann auf eine weitgehend ionogene Bindung des PF_6^- -Anions im Sinn einer Kontaktionenpaarbildung geschlossen werden, vgl. dazu Abbn. 2 und 4. Dafür spricht auch der P1-F4-Abstand von 1,606 (2) Å, der gegenüber dem P-F-Abstand im "freien" PF_6^- -Anion von 1,585 (10) Å nur unwesentlich erweitert ist [12]. Der Bindungswinkel Ni1-F4-P1 ist möglicherweise ein energetischer Kompromiß zwischen 90° für eine maximale $2p(\text{F})\text{-}4p(\text{Ni})$ -

* Nach L. Pauling bewirkt die Aufnahme eines halben Elektrons in jedes der beiden d_{z^2} -Orbitale eine oktaedrische Abstandsvergrößerung um ca. 0,09 Å [11].

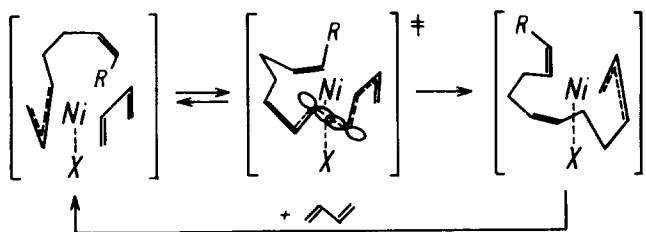


Abb. 5. Formelmäßige Darstellung des angenommenen Ablaufs der Einschubreaktion für die *cis*-Polymerisation des Butadiens im *anti*- η^3 -Polybutadienyl- η^4 -*cis*-butadien-nickel(II)-Komplex $[\text{R}'\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$ unter koordinativer Mitwirkung der nächsten Doppelbindung aus der wachsenden Kette und des Anions X durch Kontakt-Ionenpaarbildung.

Orbitalüberlappung und 180° für eine minimale sterische Hinderung.

4. Schlußfolgerungen zum Mechanismus der Butadienpolymerisation

Mit der Synthese und Charakterisierung der extrem aktiven und hoch *cis*-selektiven C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ [4] und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ [5]) konnten wir engültig sicherstellen, daß entsprechend dem von uns abgeleiteten Reaktionsmodell [2,3] die Katalyse der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens über den ligandfreien Butenyl-Butadien-Nickel(II)-Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ erfolgt. Zugleich wurde die mögliche "Ligandfunktion" der Doppelbindungen aus der wachsenden Polybutadienylkette am Nickel direkt nachgewiesen.

Wie die Röntgenkristallstrukturanalyse des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ erkennen läßt, muß offenbar infolge der rela-

tiv hohen effektiven positiven Ladung des zweiwertigen Nickels im $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation auch noch mit einer Anionen-Koordination zumindest im Sinn einer Kontaktionenpaar-Bildung gerechnet werden. Wichtig ist, daß der C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex, bis auf die *syn*-Struktur der C3-substituierten Allylgruppe und der *trans*-Konfiguration der nächsten Doppelbindung C6-C7, dem eigentlichen *cis*-Polymerisationskatalysator aus koordinationschemischer Sicht völlig entspricht.

Die Komplexbildung mit dem Butadien wird durch die nachgewiesene Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Nickel- und der Butadien-Konzentration jeweils nach 1. Ordnung gemäß dem Geschwindigkeitsgesetz $r_p = k_p[\text{Ni}][\text{C}_4\text{H}_6]$ gestützt [13]. Die Koordination des Butadiens erfolgt nach allem zweizählig, *d.h.* unter η^4 -Bindung, in der *single-cis*-Anordnung, *d.h.* unter η^4 -Bindung, in der *single-cis*-Anordnung, da nur auf diese Weise mit einer nennenswerten Substitution der chelatgebundenen dialkylierten Doppelbindungen aus der Polybutadienylkette am Nickel zu rechnen ist und die stärkste Aktivierung des Butadiens erreicht werden kann.

Bei der *cis*-Polymerisation ist entsprechend der sogenannten *anti-cis* und *syn-trans*-Korrelation für die Butenylgruppe im Katalysatorkomplex in der *anti*-Konfiguration eine höhere Reaktivität als in der *syn*-Konfiguration anzunehmen. Wie wir gezeigt haben [4], tritt bei der Bildung des C_{12} -Allylnickel(II)-Kations durch partielle Protolyse von C_{12} -Diallylnickel(II), das eine *anti-anti*-Struktur aufweist [14], selbst bei -78°C noch eine sehr rasche *anti-syn*-Isomerisierung der am Nickel(II) verbleibenden C3-substituierten Allylgruppe auf. Man kann deshalb davon ausgehen, daß im Katalysatorkomplex $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ die thermo-

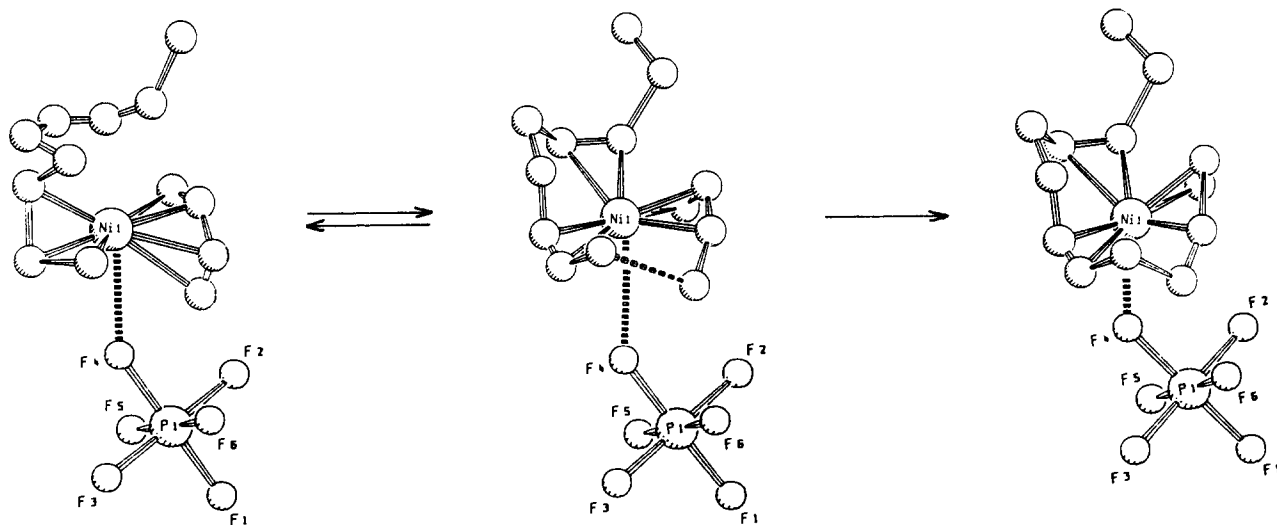


Abb. 6. Anschauliche Wiedergabe des in Abb. 5 formulierten Ablaufs der C-C-Verknüpfung im Katalysatorkomplex zur Erzeugung einer *cis*- C_4 -Einheit in der am Nickel(II) koordinierten Polybutadienylkette mit einem Kugel-Stab-Modell, vgl. auch Text.

dynamisch weniger stabile *anti*-Form in einem sehr schnellen und daher stets eingestellten Gleichgewicht mit der stabileren *syn*-Form vorliegt und entsprechend dem Curtin-Hammett-Prinzip [15] die *cis-trans*-Selektivität unabhängig von der Lage des *anti-syn*-Gleichgewichts, allein vom Unterschied in der freien Enthalpie der Übergangszustände für die Einschubreaktion von *anti*- und *syn*-Komplex bestimmt wird [2,3].

In Einklang mit dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung und dem Prinzip der maximalen Wechselwirkung erfolgt die C-C-Bindungsbildung zwischen Allylgruppe und Butadien aus der π -Koordination beider Komponenten. Im Übergangszustand müssen, wie quantenchemische Rechnungen für vergleichbare C-C-Verknüpfungsreaktionen bei Kohlenwasserstoffen zeigen [16], die beiden terminalen C-Atome nach der Abtrennung vom Nickel über die freigesetzten p-Orbitale auf einen Wechselwirkungsabstand von ca. 2,2 Å angenähert werden. Dabei geht die Allylgruppe in eine η^2 -2-Elektronen-Koordination und das Butadien in eine η^3 -4-Elektronen-Koordination über. Durch die Koordination der nächsten Doppelbindung kann die für Allynickel(II)-Komplexe typische 16-Elektronenkonfiguration und damit die energetisch notwendige koordinative Absättigung des Zentralatoms gewährleistet werden.

In Abb. 5 ist dieser energetisch und strukturell plausible Ablauf der Einschubreaktion für die 1,4-*cis*-Polymerisation unter Berücksichtigung der Ionenpaarbildung mit dem Anion X formelmäßig dargestellt. Mit den durch die Röntgenkristallstrukturanalyse der Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{PF}_6]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ [1] ermittelten Bindungsabständen und -winkeln kann unter Berücksichtigung der bekannten Atomradien zur Abschätzung der Raumerfüllung in der Koordinationssphäre des Nickels der Reaktionsablauf durch die in Abb. 6 wiedergegebenen "Kugel-Stab-Modell" – Strukturbilder veranschaulicht werden.

Nimmt man an, daß die in Abb. 5 bzw. 6 angegebene Anordnung von Allylgruppe, Doppelbindung, Butadien und Anion am Nickel(II) die energetisch günstigste Struktur für den Übergangszustand der Einschubreaktion repräsentiert, so wird zugleich die für die *cis*-Selektivität entscheidende höhere Reaktivität der Butenylgruppe in der *anti*-Konfiguration verständlich. Da sich die wachsende Kette dann auf der zum Anion

abgewandten Seite des quasi planaren Komplexes befindet, resultiert für die optimale Koordination der beteiligten Komponenten im Übergangszustand die geringste sterische Hinderung und damit die im Vergleich zur *syn*-Anordnung größere Reaktionsgeschwindigkeit.

Dank

Für die Möglichkeit der Tieftemperaturmessung am Vierkreisdiffraktometer danken wir Dr. H. Bormann vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart. Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 R. Kempe, J. Sieler, S. Wache und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 241.
- 2 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. "Carl Schorlenner" Leuna-Merseburg*, 29 (1987) 310.
- 3 R. Taube in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann and W. Kiefer (eds.), *Selective Reactions of Metal Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1992, S. 19.
- 4 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 327.
- 5 R. Taube und S. Wache, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 431.
- 6 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und K. Scherzger, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 403.
- 7 G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1986, S. 175.
- 8 G.M. Sheldrick, *SHELXT-PLUS. An Integrated System for Solving Structure from Diffraction Data*, Göttingen, 1987.
- 9 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57091, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw Hill, Tokyo, 1977.
- 11 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 235 und S. 245.
- 12 Y. Wang, L.P. Calvert und S.K. Brownstein, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 27 (1971) 1102.
- 13 R. Taube und J. Langlotz, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 705.
- 14 P.W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 286.
- 15 J.I. Seeman, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 83.
- 16 K.N. Houk, Y. Li und J.D. Evanseck, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 711.