

JOM 23861

Komplekxkatalyse

XLV *. Die Darstellung von C₁₂-Allylnickel(II)-fluorid [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x und dessen Überführung in η³,η²,η²-Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tris(pentafluorphenyl)-fluoroborat [Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, einen Katalysator für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens mit einer Ni–F-Koordination **

Rudolf Taube und Steffen Wache

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, O-217 Merseburg (Deutschland)

Joachim Sieler

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

(Eingegangen den 21. Mai 1993)

Abstract

The C₁₂-allylnickel(II) fluoride [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x, **1**, was prepared by partial protolysis of [Ni(C₁₂H₁₈)] with HF in Et₂O at low temperature. The analytically-pure compound could be transformed, in THF or Et₂O at –30°C, into the η³,η²,η²-dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tris(pentafluorphenyl)fluoroborate [Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, **2**, by treatment with B(C₆F₅)₃. The resulting complex was characterized extensively NMR spectroscopically and by an X-ray diffraction study. The anion B(C₆F₅)₃F[–] is coordinated to the nickel by a relatively short Ni–F bond of 2,68 Å. As a consequence there of the complex catalyses the 1,4-*cis* polymerization of butadiene with lowered activity but with increased life time. The mechanistic importance of the Ni–F coordination is discussed in the framework of our reaction model for the allyl nickel complex catalyzed butadiene polymerization.

Zusammenfassung

Das C₁₂-Allylnickel(II)-fluorid [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x, **1**, wurde durch partielle Protolyse von [Ni(C₁₂H₁₈)] mit HF in Et₂O bei tiefer Temperatur dargestellt. Die analytisch reine Verbindung konnte in THF oder Et₂O bei –30°C durch Reaktion mit B(C₆F₅)₃ in das η³,η²,η²-Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tris(pentafluorphenyl)fluoroborat [Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, **2**, überführt werden. Dieser Komplex wurde umfassend NMR-spektroskopisch und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Das Anion B(C₆F₅)₃F[–] ist am Nickel über eine relativ kurze Ni–F-Bindung von 2,68 Å koordiniert. Als Folge der Anionenkoordination katalysiert der Komplex die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens mit verminderter Aktivität aber erhöhter Lebensdauer. Die mechanistische Bedeutung der Ni–F-Koordination wird im Rahmen unseres Reaktionsmodells für die allylnickelkomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation diskutiert.

Correspondence to: Prof. Dr. R. Taube.

* XLIV. Mitteilung, siehe Lit. [48].

** Professor Dr. Dr. h.c. mult. E. O. Fischer zum 75. Geburtstag am 10. November 1993 gewidmet.

1. Einleitung

Die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens wird großtechnisch mit verschiedenen Ziegler-Natta-Katalysato-

ren durchgeführt [1] und ist als eine chemo- und stereoselektive C–C-Verknüpfungsreaktion in der metallorganischen Komplexkatalyse aus mechanistischer Sicht von besonderem Interesse [2]. In unseren Untersuchungen haben wir für die allylnickelkomplexkatalysierte 1,4-Polymerisation des Butadiens erstmalig ein umfassendes Reaktionsmodell abgeleitet, das alle wesentlichen mechanistischen Aspekte berücksichtigt und sowohl die ligand- als auch die anionabhängige Steuerung der katalytischen Aktivität und Selektivität in den Grundzügen zu verstehen gestattet [3].

Die 1961 von Fischer und Bürger erstmalig beschriebenen dimeren Allylnickelhalogenide [C₃H₅NiX]₂ (X = Br, I) [4] erwiesen sich, wie wenig später in verschiedenen Arbeitsgruppen gefunden wurde [5–7], als strukturell definierte, ohne weitere Zusätze wirksame Komplexkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation und bildeten mit den ebenfalls katalytisch aktiven dimeren Allylnickeltrihalogenacetaten [C₃H₅NiO₂CCX₃]₂ (X = F, Cl) [8,9] den Ausgangspunkt für erste mechanistische Untersuchungen. So konnte mit dem Allylnickeliodid als *trans*-Katalysator und dem Allylnickeltrifluoracetat als *cis*-Katalysator jeweils die Einschubreaktion des Butadiens in die Allylnickelbindung NMR-spektroskopisch direkt nachgewiesen und damit das Prinzip der Katalyse des Kettenwachstums geklärt werden [10,11].

Wir haben durch die Einführung der monomeren kationischen Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe [C₃H₅NiL₂]₂X (L = P(OAr)₃ [12], COD, SbPh₃ u.a. [13], X = PF₆, BF₄ [14]) als neue, wesentlich aktivere Polymerisationskatalysatoren die stofflichen Grundlagen für mechanistische Untersuchungen entscheidend erweitert. Mit dem Bis(triphenylphosphit)-Komplex [C₃H₅Ni(P(OPh)₃)₂]₂PF₆, einem *trans*-Katalysator, konnte der katalytische Reaktionsablauf ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt und alle für die *trans*-Polymerisation wesentlichen Teilschritte, insbesondere die höhere Reaktivität des entstehenden Polybutadienylnickel(II)-Komplexes in der *syn*-Form, der *anti*-Einschub des Butadiens und die *anti-syn*-Isomerisierung als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt im katalytischen Zyklus direkt bewiesen werden [15]. Bildung und Struktur des als reaktive Zwischenstufe für die *trans*-Polymerisation anzunehmenden Polybutadienylmonoligand-Komplexes wurde durch die Darstellung der strukturanalogen C₈-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C₈H₁₃)L]₂X (X = PF₆, BF₄) [16] und die Röntgenkristallstrukturanalyse des Triphenylphosphin-Komplexes [Ni(C₈H₁₃)P(C₆H₅)₃]₂BF₄ [17] gestützt.

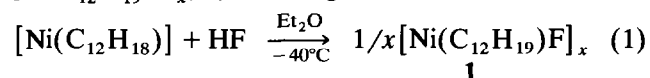
In gleicher Weise konnte der Ablauf der *cis*-Polymerisation über den ligandfreien Polybutadienylnickel(II)-Komplex [η³,η²,η²-RC₃H₅Ni]⁺ durch die Synthese und Charakterisierung der C₁₂-Allylnickel

(II)-Komplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]₂X (X = PF₆, SbF₆ [18], BF₄, B(O₂C₆H₄)₂, CF₃SO₃, AlBr₄ [19], B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ [20]) als strukturell übersichtliche, zum Teil extrem aktive *cis*-Katalysatoren endgültig gesichert werden. In das mechanistische Konzept für die *cis*-Polymerisation ließ sich auch der technische Nickelkatalysator Ni(O₂CR)₂/BF₃·OEt₂/AlEt₃ zwanglos einfügen, dessen katalytische Wirkung, wie wir gezeigt haben [21], auf die Bildung eines Polybutadienylnickel(II)-polyfluoroaluminats [RC₃H₅NiFAIF₂X(AIF₃)_x] zurückgeführt werden kann. In diesem Zusammenhang ergab sich die Frage nach dem Einfluß einer Ni–F-Koordination auf die katalytischen Eigenschaften des Polybutadienylnickel(II)-Kations bei der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens, die zu den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen führte.

2. Darstellung und Charakterisierung des Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-yl-nickel(II)fluorids [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x, 1

In unseren Untersuchungen zur Synthese kationischer C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]₂X durch partielle Protolyse des bekannten C₁₂-Diallylnickel(II) [Ni(C₁₂H₁₈)] [22] in Diäthylether bei tiefer Temperatur mit verschiedenen Brönsted-Säuren HX (X = PF₆, SbF₆ [18], BF₄, B(O₂C₆H₄)₂, CF₃SO₃, AlBr₄ [19], B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ [20]) wurde auch Fluorwasserstoff eingesetzt und die Bildung eines orangebraunen Reaktionsproduktes beobachtet [23], bei dem es sich, wie wir jetzt zeigen konnten, um das noch nicht beschriebene C₁₂-Allylnickel(II)-fluorid handelt.

Versetzt man eine ca. 1 molare Lösung des C₁₂-Diallylnickel(II) [Ni(C₁₂H₁₈)] in Diäthylether unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei –40°C mit der äquimolaren Menge von wasserfreiem Fluorwasserstoff, so färbt sich die orangefarbene Ausgangslösung rasch intensiv rotbraun und unter Rühren scheidet sich im Verlauf von etwa 45 Minuten das gemäß Reaktionsgleichung (1) gebildete C₁₂-Allylnickel(II)fluorid [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x, 1, als orangebrauner Feststoff ab.



Nach gründlichem Waschen mit Diäthylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde die Verbindung analysenrein in einer Ausbeute von ca. 30% erhalten.

Der orangebraune Komplex 1 zersetzt sich unter Argon bei 100–110°C unter Bildung eines schwarzen teerartigen Produktes und an der Luft erfolgt momentan Zersetzung unter Raucherentwicklung und Grünfärbung. Die isolierte Verbindung löst sich nicht wieder in Diäthylether und ist auch in Methylenchlorid, Chloroform, Nitromethan, Aceton, Anisol und Kohlen-

TABELLE 1. Kohlenwasserstoff-Fragmente im MS der Protolyseprodukte des [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x

Massenzahl	Menge, %	Ion
55	100	C ₄ H ₇ ⁺
68	75	C ₅ H ₈ ⁺
81	50	C ₆ H ₉ ⁺
134	17	C ₁₀ H ₁₄ ⁺
164	8	C ₁₂ H ₂₀ ⁺

wasserstoffen praktisch unlöslich. Eine geringe Löslichkeit besteht in Tetrahydrofuran und in Methanol. Als ein sehr gutes Lösungsmittel erwies sich Benzylalkohol, in dem sich bei Raumtemperatur pro ml ca. 100 mg der Verbindung lösen. Die orangerote Lösung ist bei -25°C etwa 2 Tage stabil, dann erfolgt langsam eine sichtbare Zersetzung unter Grünfärbung.

Trotz zahlreicher Versuche konnte eine geeignete Methode zur Umkristallisation nicht gefunden werden. Beim Zusatz der oben angeführten organischen Lösungsmittel zur Lösung des Fluorids in Benzylalkohol traten irreversible Ölabscheidungen auf, und beim Erwärmen auf über 40°C zersetzten sich die Lösungen unter Abscheidung von elementarem Nickel.

Zur weiteren analytischen Charakterisierung wurde der Komplex **1** mit alkalischer Cyanidlösung unter Luftausschluß hydrolysiert und die mit Diäthylether extrahierten organischen Reaktionsprodukte durch GC-MS charakterisiert. Im GC waren zwei isomere Dodecatriene C₁₂H₂₀ nachweisbar, die massenspektroskopisch durch den entsprechenden Molpeak bei *m/z* = 164 und einige charakteristische Fragmentpeaks identifiziert werden konnten, vgl. Tabelle 1.

Versuche, von **1** ein Massenspektrum unter El-Bedingungen mit normaler Tiegelverdampfung oder ein FAB-Massenspektrum zu erhalten, schlugen fehl. In keinem Fall konnten nickelhaltige Ionen gefunden werden. Unter El-Bedingungen waren lediglich Kohlenwasserstofffragmente nachweisbar, die offensichtlich thermolytisch entstanden waren [29]. Bei einer einkernigen molekularen Struktur des Komplexes sollten unter den angewandten Bedingungen nicht ausschließlich Zersetzungsprodukte entstehen, so daß man in Einklang mit der Schwerlöslichkeit von einem Koordinationspolymeren Aufbau der Verbindung über Fluoridbrücken ausgehen muß.

Von einer Nujolverreibung des Komplexes wurde das IR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt u.a. zwei intensive Banden bei 724 cm⁻¹ und bei 968 cm⁻¹, die charakteristisch für eine nicht koordinierte *cis*- bzw. *trans*-CC-Doppelbindung sind [22]. Demnach erfolgt die Fluoridbrückenbildung unter Substitution der am Nickel(II) koordinierten olefinischen Doppelbindungen, und **1**' ist als ein η³-Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-

yl-nickel(II)-fluorid mit noch ungeklärtem Polymerisationsgrad aufzufassen.

Auch die Aufnahme eines ¹H- bzw. ¹³C-Spektrums von **1** in den ausreichend konzentrierten Lösungen in Benzylalkohol gelang nicht. Außer den verbreiterten Signalen für Benzylalkohol waren keine weiteren Signale im Spektrum festzustellen. Ein möglicher Paramagnetismus der Verbindung, der als Ursache in Betracht käme, wurde zwar mit μ_{eff.} = 1,17 μ_B gefunden, liegt aber auch bei anderen C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexen vor, ohne die Aufnahme eines NMR-Spektrums zu beeinträchtigen [25]. Vermutlich bedingt die Unlöslichkeit des Komplexes in aromatischen und halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen auch seine katalytische Inaktivität gegenüber Butadien. In einer 10%igen Lösung von Butadien in Toluol zeigte **1** bei 50°C innerhalb von 6 Stunden keinerlei Reaktion. Eine Auflösung des Komplexes unter Spaltung der Fluoridbrücken gelingt jedoch mit geeigneten Lewis-Säuren.

3. Zur Reaktion des C₁₂-Allylnickel(II)-fluorids [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x mit einigen elementarorganischen Lewis-Säuren

Vom Bortriphenyl B(C₆H₅)₃ ist bekannt, daß es mit Fluoridionen unter Bildung eines komplexen Anions B(C₆H₅)₃F⁻ reagiert, das als Tetramethylammoniumsalz auch in Substanz isolierbar ist [26]. Versetzt man eine Suspension von **1** in THF bei -40°C mit B(C₆H₅)₃, so löst sich das Fluorid innerhalb von 2 h auf, und es resultiert eine rotbraune Lösung, die sich oberhalb von -30°C unter Abscheidung von Nickel zu zersetzen beginnt. Durch Zusatz von Diäthylether bei -50°C kann aus der Reaktionslösung in geringer Menge ein rotbrauner Niederschlag gefällt werden, der zwar bei tiefer Temperatur isolierbar, aber in seiner Zusammensetzung auch durch Variation der Darstellungsbedingungen nicht reproduzierbar analytisch rein zu erhalten war.

Das ebenfalls als Fluoridakzeptor bekannte Triphenylzinnfluorid Sn(C₆H₅)₃F [27] zeigte in THF oder Diäthylether mit *in situ* erzeugtem **1** unter Rühren bei 0°C innerhalb von 2 Tagen vermutlich infolge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse keinerlei Reaktion.

Als gut lösliche und stärkere Lewis-Säuren wurden dann Aluminiumtris(pentafluorphenyl) Al(C₆F₅)₃ · OEt₂ [28] und die in solvensfreier Form zugängliche analoge Borverbindung B(C₆F₅)₃ [28] auf ihre Reaktivität geprüft.

Eine Suspension von **1** in THF reagierte bei -40°C mit einer äquimolaren Lösung von Al(C₆F₅)₃ · OEt₂ in THF innerhalb von 15 Minuten unter Bildung einer braunen Lösung, die sich ab -20°C unter Nickelab-

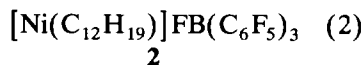
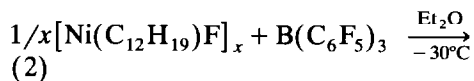
scheidung zersetzte und aus der nur durch vollständige Entfernung des Lösungsmittels bei -30°C als Reaktionsprodukt ein dunkelbrauner Feststoff isoliert werden konnte, der sich jedoch nicht wieder in THF lösen ließ und nicht analytisch rein zu erhalten war.

Das Bortris(pentafluorphenyl) ist als starker Fluoridakzeptor bekannt. Es reagiert u.a. mit XeF₂. Durch Fluoridabstraktion und Arylierung des Xenons wurden Verbindungen des Pentafluorphenylxenon(II)-Kations [C₆F₅Xe⁺X⁻] mit den verschiedenen Pentafluorphenylfluorborat-Anionen (X⁻ = (C₆F₅)₃BF⁻ [30], (C₆F₅)₂BF₂⁻ [31] und C₆F₅BF₃⁻ [32]) erhalten. Mit **1** erfolgt ebenfalls eine glatte Reaktion.

4. Darstellung und Eigenschaften von η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tris(pentafluorphenyl)-fluorborat

Gibt man zur Suspension von **1** in THF bei -30°C eine äquimolare Lösung des B(C₆F₅)₃ im gleichen Lösungsmittel, so löst sich das Fluorid sofort auf, und aus der rotbraunen Lösung kann durch Zugabe von Pentan ein orangefarbener Niederschlag gefällt werden, der bei Raumtemperatur unzerstört isolierbar ist. Das gleiche Reaktionsprodukt ist in Form orangefarbener Kriställchen erhältlich, wenn zu dem in Ether aus [Ni(C₁₂H₁₈)] und HF erzeugten **1** bei -30°C die entsprechende Menge B(C₆F₅)₃ zugegeben und die gebildete klare rotbraune Lösung dann auf -78°C abgekühlt wird. Zur Reinigung kann das Reaktionsprodukt jeweils aus Diäthylether entweder durch Abkühlen auf -78°C oder durch Fällung mit Pentan bei Raumtemperatur umkristallisiert werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmten mit den für ein C₁₂-Allylnickel(II)-tris(pentafluorphenyl)fluorborat

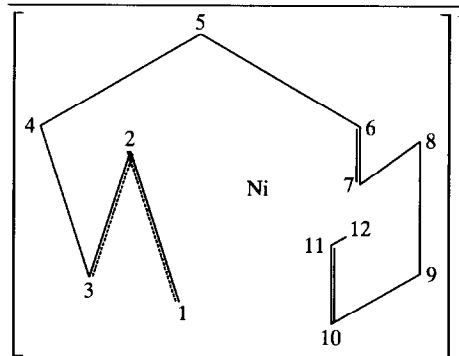
[Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, **2** berechneten Werten überein. Bezogen auf die Bildungsgleichung (2) betrug die Ausbeute ca. 40%.



Der Komplex **2** zersetzt sich unter Argon zwischen 105–108°C unter Schwarzfärbung und kann unter Luftausschluß bei Raumtemperatur unverändert aufbewahrt werden. Er löst sich gut in THF und Nitromethan, weniger in Diäthylether, sehr wenig in Toluol und ist praktisch nicht löslich in Pentan. In den chlorhaltigen Lösungsmitteln Methylenchlorid und Chloroform erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten Zersetzung unter Nickelabscheidung. Zur Strukturbestimmung wurde **2** umfassend NMR-

TABELLE 2. ¹³C-NMR-spektroskopische Verschiebungen δ_i in ppm für die C-Atome der Dodecatrienyl-Kette im Ni(C₁₂H₁₉)FB(C₆F₅)₃, **2**, und deren Zuordnung und die Werte von [Ni(C₁₂H₁₉)]PF₆, **A** und [Ni(C₁₂H₁₉)]B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, **B**, zum Vergleich

C _i / δ_i (ppm)	2	A	B
1	77,1	77,1	77,3
2	118,4	117,2	118,2
3	104,1	103,2	103,8
4	24,8	23,6	24,7
5	35,2	34,4	35,6
6	114,0	113,5	113,8
7	123,4	121,9	123,2
8	34,7	33,5	34,5
9	26,4	25,7	26,2
10	118,9	117,8	118,5
11	108,5	106,8	108,5
12	14,4	14,4	14,2



spektroskopisch und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

5. NMR-spektroskopische Charakterisierung des [Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, **2**

5.1. ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopische Ergebnisse

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **2** wurde in CD₃NO₂ aufgenommen und stimmt mit den Spektren der beiden ionogen aufgebauten C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]X (X = PF₆, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄) völlig überein, vgl. die Angaben der chemischen Verschiebungen in Tabelle 2 mit der Zuordnung zu den 12 C-Atomen der Dodecatrienylkette, die durch eine 2D-¹³C-¹H-NMR-Analyse am Hexafluorophosphat gesichert ist [33]. Damit ist auch für **2** das Vorliegen des η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-Kations in der Lösung von Nitromethan nachgewiesen.

Im hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektrum, das in anderem Zusammenhang publiziert wird [33], ergaben sich für die Dodecatrienylkette in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zwischen den drei Komplexen ebenfalls praktisch keine Unter-

TABELLE 3. ¹³C-NMR-spektroskopische Verschiebungen δ_i in ppm und C,F-Kopplungskonstanten J_{C,F} in Hz für das (C₆F₅)₃BF⁻-Anion in **2** und das (C₆F₅)₂BF₂⁻-Anion (in CD₃CN, -30°C) [31] sowie B(C₆F₅)₃ zum Vergleich

C _i	δ _i [ppm]	¹ J _{C,F} [Hz]
(C ₆ F ₅) ₃ BF ⁻		
B-C	126,3 (s, HWB 220 Hz)	
ortho-C	149,4 (dm)	¹ J _{C,F} = 238,0
meta-C	138,1 (dm)	¹ J _{C,F} = 240,7
para-C	140,4 (dit)	¹ J _{C,F} = 245,7; ² J _{C,F} = 13,8; ³ J _{C,F} = 7,1
(C ₆ F ₅) ₂ BF ₂ ⁻		
B-C	120,0 (s, HWB 250 Hz)	
ortho-C	146,5 (dm)	¹ J _{C,F} = 239,1
meta-C	135,9 (dm)	¹ J _{C,F} = 246,0
para-C	138,3 (dm)	¹ J _{C,F} = 244,5; ² J _{C,F} = 14,2; ³ J _{C,F} = 7,0
B(C ₆ F ₅) ₃		
B-C	115,1 (s, HWB 90 Hz)	
ortho-C	149,2 (dm)	¹ J _{C,F} = 231,2
meta-C	138,6 (dm)	¹ J _{C,F} = 241,2
para-C	142,0 (dit)	¹ J _{C,F} = 241,2; ² J _{C,F} = 14,1; ³ J _{C,F} = 6,9

schiede.

In Tabelle 3 sind die ¹³C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen für die Phenyl-C-Atome des B(C₆F₅)₃F⁻-Anions in **2** und die C,F-Kopplungskonstanten angeführt, die mit den Literaturwerten für das B(C₆F₅)₂F₂⁻-Anion und das B(C₆F₅)₃ weitgehend übereinstimmen und ebenfalls den ionogenen Aufbau von **2** stützen.

5.2. ¹¹B-NMR-spektroskopische Ergebnisse

Auch das ¹¹B-NMR-Spektrum steht mit dem Vorliegen eines B(C₆F₅)₃F⁻-Anions in Einklang. Tabelle 4 zeigt die chemischen Verschiebungen für das Boratom und die B,F-Kopplungskonstanten für **2** und zum Ver-

TABELLE 4. ¹¹B-NMR-spektroskopische Verschiebungen δ in ppm und B,F-Kopplungskonstanten ¹J_{B,F} in Hz für das (C₆F₅)₃BF⁻-Anion in **2** sowie für das (C₆F₅)₂BF₂⁻-Anion [31], das B(C₆F₅)₃ und das B(C₆H₅)₃ [35] zum Vergleich.

Verbindung	Lösungs- mittel	Tempe- ratur (°C)	δ [ppm]	¹ J _{B,F} (Hz)
[Ni(C ₁₂ H ₁₉)]FB(C ₆ F ₅) ₃	CD ₃ NO ₂	25	0,40 (d)	65,0
(C ₆ F ₅) ₂ BF ₂	CD ₃ CN	-30	5,54 (t)	57,7
B(C ₆ F ₅) ₃	CD ₃ NO ₂	25	5,40 (s)	-
B(C ₆ F ₅) ₃	C ₆ D ₆	25	61,54 (s)	-
B(C ₆ H ₅) ₃	Toluol-d ₈	25	60,2 (s)	-
B(C ₆ H ₅) ₃	CD ₂ Cl ₂	25	68,0	-

gleich die entsprechenden Werte für das B(C₆F₅)₂F₂⁻-Anion und B(C₆F₅)₃ bzw. für B(C₆H₅)₃. Die chemische Verschiebung von 0,40 ppm für **2** liegt in dem für ein Borat charakteristischen Bereich [35]. Die Signalaufspaltung zum Dublett mit ¹J_{B-F} = 65,0 Hz zeigt die Existenz einer B-F-Bindung an.

Bemerkenswert ist der beim B(C₆F₅)₃ in CD₃NO₂ und C₆D₆ gefundene ausgeprägte Unterschied in der chemischen Verschiebung. Während der Wert von 61,4 ppm in C₆D₆ einem trigonalen Boran entspricht, vgl. die Werte für B(C₆H₅)₃, findet man in CD₃NO₂ mit 5,40 ppm einen für Borate typischen Wert. Offensichtlich ist die Lewis-Acidität des B(C₆F₅)₃ so hoch, daß auch mit dem als äußerst schwachen Elektronenpaardonor eingestuften Nitromethan (Donorzahl 2,7 [36]) ein Donor-Akzeptor-Komplex CH₃N(O)O → B(C₆F₅)₃ gebildet werden kann. Dafür spricht auch die Hochfeldverschiebung im ¹⁹F-NMR-Spektrum.

5.3. ¹⁹F-NMR-spektroskopische Ergebnisse

In Tabelle 5 sind die für das B(C₆F₅)₃F⁻-Anion in **2**, das entsprechende Natriumsalz [(C₆F₅)₃BF⁻Na⁺ und B(C₆F₅)₃ ermittelten ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Verschiebungen zusammengefaßt und mit den Literaturwerten für die anderen Fluoroborat-Anionen

TABELLE 5. ¹⁹F-NMR-spektroskopische Verschiebungen δ(F) in ppm für das (C₆F₅)₃BF⁻-Anion in **2** und im Na[FB(C₆F₅)₃] und das B(C₆F₅)₃ sowie die Literaturwerte für die Anionen (C₆F₅)₃BF⁻ [30], (C₆F₅)₂BF₂⁻ [31] und (C₆F₅)BF₃⁻ [32] zum Vergleich (LM = Lösungsmittel, br: Signal verbreitert).

Verbindung	LM	Temp. (°C)	δ(o-F)	δ(m-F)	δ(p-F)	δ(B-F)
2	CD ₃ NO ₂	25	-133,74 (d)	-165,34 (dt)	-160,71 (t)	-187,34 (s, br)
2	CD ₃ NO ₂	-25	-133,88 (m)	-164,90 (t)	-160,20 (t)	-187,75 (s, br)
(C ₆ F ₅) ₃ BF ⁻ Na ⁺	CD ₃ NO ₂	25	-134,90 (m)	-165,11 (dt)	-160,18 (t)	-192,83 (s, br)
(C ₆ F ₅) ₃ BF ⁻	CD ₃ CN	20	-135,17	-166,39	-161,54	-188,91
(C ₆ F ₅) ₂ BF ₂ ⁻	CD ₃ CN	-30	-136,47 (m)	-165,34 (m)	-160,53 (tt)	-144,60 (q)
(C ₆ F ₅)BF ₃ ⁻	CD ₃ CN	-30	-135,29	-164,87	-160,45	-132,19
B(C ₆ F ₅) ₃	CD ₃ NO ₂	25	-135,24 (d)	-165,23 (t)	-157,77 (t)	-
B(C ₆ F ₅) ₃	C ₆ D ₆	25	-131,31	-162,29	-143,30	-

$[B(C_6F_5)_x F_{4-x}]^-$ ($x = 1-3$) verglichen. Die Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen für die C-gebundenen Fluoratome beweist die Existenz des $B(C_6F_5)_3 F^-$ -Anions in **2** und die getroffene Zuordnung. Beim $B(C_6F_5)_3$ zeigt die Hochfeldverschiebung in CD_3NO_2 die Adduktbildung an.

Für die am Bor gebundenen Fluoratome ergibt sich in der Reihe der Anionen vom $B(C_6F_5)F_3^-$ bis zum $B(C_6F_5)_3 F^-$ mit der Einführung der C_6F_5 -Reste eine zunehmende Hochfeldverschiebung. Der entsprechende Anstieg der Elektronendichte bzw. der effektiven negativen Ladung am Fluor läßt für das $(C_6F_5)_3 F^-$ -Anion die größte Koordinationstendenz erwarten. Während sich NMR-spektroskopisch für **2** in Lösung keine Hinweise auf eine Anion-Koordination am Nickel ergaben, zeigt die Röntgenkristallstrukturanalyse das Vorliegen einer solchen Wechselwirkung im Festzustand.

6. Röntgenkristallstrukturanalyse des $[Ni(C_{12}H_{19})_2 FB(C_6F_5)_3]$, **2**

Geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung des Komplexes in Diäthylether durch Kühlung auf $-78^\circ C$ erhalten. In Tabelle 6 sind die kristallographischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung und in Tabelle 7 die ermittelten Atompositionen aufgeführt [38].

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur ohne Wasserstoffatome und die Atomnumerierung. Die Anordnung des $[Ni(C_{12}H_{19})_2]^+$ -Kations und des $B(C_6F_5)_3 F^-$ -Anions in der Elementarzelle ist aus Abb. 2 ersichtlich. In Abb. 3 wird die Struktur des $Ni(C_{12}H_{19})_2 F$ -Fragments als ORTEP-Darstellung wiedergegeben und in Abb. 4 durch eine entsprechende Kalottendarstellung die Raumerfüllung um das Nickelatom veranschaulicht. Tabelle 8 enthält eine strukturelevante Auswahl von Atomabständen und Bindungswinkeln.

Die C_{12} -Kette in **2** ist über die Allylgruppe mit den C-Atomen C1, C2 und C3 und über die beiden Doppelbindungen mit den C-Atomen C6 und C7 bzw. C10 und C11, entsprechend einer η^3, η^2, η^2 -Koordination, am Nickel gebunden. Die am C3-Atom substituierte Allylgruppe liegt in der sogenannten *syn*-Konfiguration vor, der Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 beträgt $162,1^\circ$.

Die Koordinationsgeometrie des Nickels ist quasi planar. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen mit den Atomen Ni1, C1 und C3 sowie mit Ni1 und den Schwerpunkten der Doppelbindungen S(C6,C7) und S(C10,C11) beträgt $15,0^\circ$.

Die Ebene Ni1, S(C6,C7), S(C10,C11) bildet mit der Ebene der Allylgruppe C1, C2, C3 einen Flächenwinkel von 109° , der mit dem für den Neigungswinkel der Allylebene zur Komplexebene in Allylnickel(II)-

TABELLE 6. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[Ni(C_{12}H_{19})_2]FB(C_6F_5)_3$, **2**

Formel	$C_{30}H_{19}BF_{16}Ni$
Molmasse	754.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten (Å, °)	$a = 12.520(2)$ $\alpha = 90$ $b = 20.797(3)$ $\beta = 102,07(2)$ $c = 11.149(1)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen (Å ³)	2838.8(5)
Z	4
d_{ber} (g cm ⁻³)	1,76
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	8,7
Kristallgröße (mm)	$0,3 \times 0,2 \times 0,2$
Meßgerät	Stoe STAD14
Temperatur (K)	180
$2\theta_{max}$ (°)	50
scan-Art	$2\theta - \theta$
<i>hkl</i> -Bereich	$-13 < h < 12$ $0 < k < 24$ $0 < l < 16$
Reflexe	
gemessen	5852
unabhängig	4980 ($R_{int} = 0,031$)
beobachtet	2988 ($F > 3,0\sigma(F)$)
Absorption	Ψ -scan (10 Reflexe)
Verfeinerung	
anisotrop	Ni, C, F, B
isotrop	H
Zahl der Parameter	512
R-Werte	$R = 0,044$ $R_w = 0,041$
Wichtung	$w = 1/\sigma^2(F) + 0,000199F^2$
max. Restelektronendichte (e/Å ³)	0.6
Rechenprogramme	SHELXS-86 [36]; SHELX-76 [37]

Komplexen bindungstheoretisch begründeten Wert von 106° [24,39] übereinstimmt.

Sowohl die *trans*-Doppelbindung C6–C7 (Torsionswinkel C5–C6–C7–C8 = $164,7^\circ$) als auch die *cis*-Doppelbindung C10–C11 (Torsionswinkel C9–C10–C11–C12 = $1,5^\circ$) weichen in ihrer Anordnung von der Orthogonalität zur Komplexebene ab. Die *trans*-Doppelbindung bildet mit der Komplexebene einen Winkel von $71,1^\circ$ und die *cis*-Doppelbindung nimmt einen Winkel von $41,0^\circ$ ein. Beide Doppelbindungen sind unsymmetrisch am Nickel koordiniert und für die C–C-Bindungsabstände ergibt sich mit $1,357(8)$ Å für C6–C7 und mit $1,340(8)$ Å für C10–C11 eine geringe Aufweitung gegenüber dem Normalwert für die C_{sp^2} - C_{sp^2} -Bindung von $1,33$ Å [40].

Im Anion $B(C_6F_5)_3 F^-$ ist das Boratom vom Fluoratom F1 und den drei *ipso*-C-Atomen der C_6F_5 -Reste nahezu tetraedrisch umgeben; die geringfügigen Abweichungen der entsprechenden Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel sind vermutlich eine Folge

von Packungseffekten. Mit dem Fluoratom F1 ist das Anion am Nickel koordiniert. Der Ni–F1-Abstand von 2,678(3) Å ist deutlich geringer als die Summe der van der Waals-Radien für Nickel(II) und Fluor von 3,10 Å [41]. Andererseits ist der B1–F1-Abstand mit 1,428(6) Å, verglichen mit den B–F-Abständen im BF₄⁻-Anion z.B. in den Komplexen [Ni(C₈H₁₃)P(C₆H₅)₃]BF₄ von 1,29–1,34 Å [17] und [Cu(P(C₆H₅)₃BF₄) von 1,35–1,39

TABELLE 7. Atomkoordinaten von 2

Atom	x	y	z
Ni1	0.2359(1)	0.1673(1)	0.2084(1)
C1	0.3265(4)	0.1410(3)	0.0780(5)
C2	0.2169(5)	0.1245(3)	0.0419(4)
C3	0.1383(4)	0.1733(3)	0.0390(4)
C4	0.0203(4)	0.1567(3)	0.0371(4)
C5	0.0166(4)	0.1137(3)	0.1471(5)
C6	0.0906(4)	0.1400(3)	0.2622(4)
C7	0.1063(4)	0.2035(3)	0.2874(4)
C8	0.1569(4)	0.2301(3)	0.4121(4)
C9	0.2566(4)	0.1901(3)	0.4724(4)
C10	0.3328(4)	0.1892(3)	0.3849(4)
C11	0.3804(4)	0.1375(3)	0.3466(4)
C12	0.3709(4)	0.0687(3)	0.3839(5)
B1	0.3038(4)	0.3527(3)	0.1345(5)
F1	0.3012(2)	0.2859(1)	0.1633(2)
F2	0.3475(2)	0.4481(1)	0.3547(2)
F3	0.2024(2)	0.4805(3)	0.4840(2)
F4	-0.0084(2)	0.4395(2)	0.4189(3)
F5	-0.0691(2)	0.3638(2)	0.2167(3)
F6	0.0743(2)	0.3291(1)	0.0855(2)
F7	0.1385(2)	0.4443(1)	-0.0252(2)
F8	0.0835(2)	0.4416(2)	-0.2688(2)
F9	0.1836(3)	0.3579(2)	-0.3984(2)
F10	0.3444(3)	0.2794(1)	-0.2775(3)
F11	0.3979(2)	0.2797(1)	-0.0351(2)
F12	0.3687(2)	0.4847(1)	0.1064(2)
F13	0.5708(2)	0.5323(1)	0.1411(3)
F14	0.7465(2)	0.4547(2)	0.2223(3)
F15	0.7140(2)	0.3278(2)	0.2676(3)
F16	0.5153(2)	0.2800(1)	0.2372(3)
C13	0.2198(4)	0.3868(2)	0.2108(4)
C14	0.2443(4)	0.4250(2)	0.3140(4)
C15	0.1706(4)	0.4436(2)	0.3833(4)
C16	0.0639(4)	0.4233(3)	0.3516(5)
C17	0.0344(4)	0.3847(3)	0.2491(4)
C18	0.1106(4)	0.3674(2)	0.1840(4)
C19	0.2671(4)	0.3597(2)	-0.0156(4)
C20	0.1900(4)	0.4007(2)	-0.0836(4)
C21	0.1616(4)	0.4011(3)	-0.2115(5)
C22	0.2127(4)	0.3591(3)	-0.2757(4)
C23	0.2915(4)	0.3195(2)	-0.2135(4)
C24	0.3171(4)	0.3205(2)	-0.0890(4)
C25	0.4305(4)	0.3800(2)	0.1698(4)
C26	0.4532(4)	0.4440(2)	0.1484(4)
C27	0.5562(4)	0.4694(2)	0.1641(4)
C28	0.6445(4)	0.4312(3)	0.2066(4)
C29	0.6271(4)	0.3671(3)	0.2289(4)
C30	0.5236(4)	0.3436(2)	0.2118(4)

TABELLE 7 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
H1B	0.3848(34)	0.1058(22)	0.0993(38)
H3	0.1610(34)	0.2183(22)	0.0146(38)
H9A	0.2940(42)	0.2092(27)	0.5504(47)
H2	0.1693(50)	0.0799(32)	0.0560(57)
H8A	0.1832(33)	0.2790(22)	0.4016(38)
H8B	0.1027(36)	0.2336(23)	0.4600(40)
H7	0.0688(34)	0.2347(22)	0.2286(38)
H1A	0.3542(31)	0.1823(20)	0.0632(35)
H4A	-0.0163(40)	0.1362(27)	-0.0437(44)
H5	0.0451(37)	0.0743(23)	0.1282(40)
H4B	-0.0163(39)	0.2022(26)	0.0519(45)
H11	0.4416(37)	0.1448(24)	0.3033(41)
H9B	0.2229(36)	0.1452(23)	0.4899(41)
H6	0.1059(35)	0.1120(23)	0.3379(40)
H10	0.3574(36)	0.2275(24)	0.3606(41)
H5A	-0.0614(42)	0.1075(27)	0.1556(47)
H12A	0.3059(40)	0.0603(24)	0.4064(45)
H12B	0.4251(42)	0.0635(28)	0.4605(49)
H12C	0.3835(56)	0.0394(35)	0.3267(62)

Å [42], vermutlich bedingt durch den induktiven Effekt der Pentafluorphenylgruppen, deutlich verlängert.

Die Bindung des Anions am Nickel erfolgt an der zur Methylgruppe der C₁₂-Kette abgewandten Seite des [Ni(C₁₂H₁₉)⁺]-Kations nahezu senkrecht zur Komplexebene mit einem Bindungswinkel Ni1–F1–B1 von 164°. Eine sterische Beeinflussung des [Ni(C₁₂H₁₉)⁺]-Kations durch die relativ sperrigen C₆F₅-Gruppen des Anions tritt offenbar nicht ein. Dementsprechend ergibt sich auch kein wesentlicher struktureller Unter-

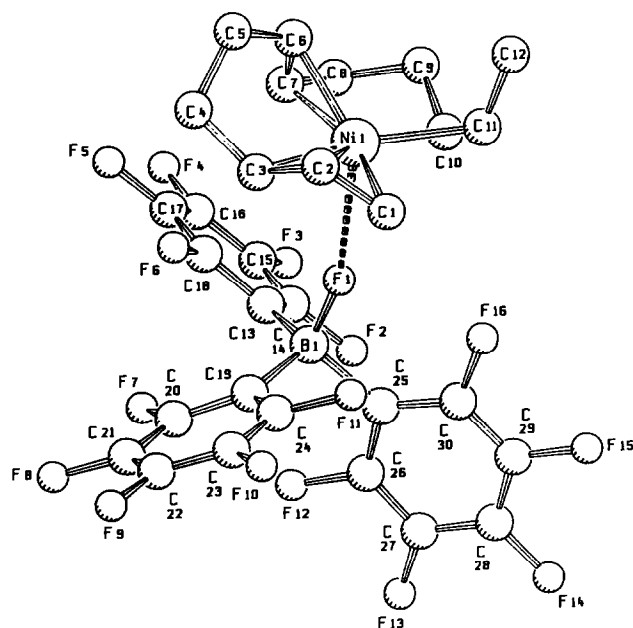


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von 2 ohne Wasserstoffatome und die Atomnummerierung.

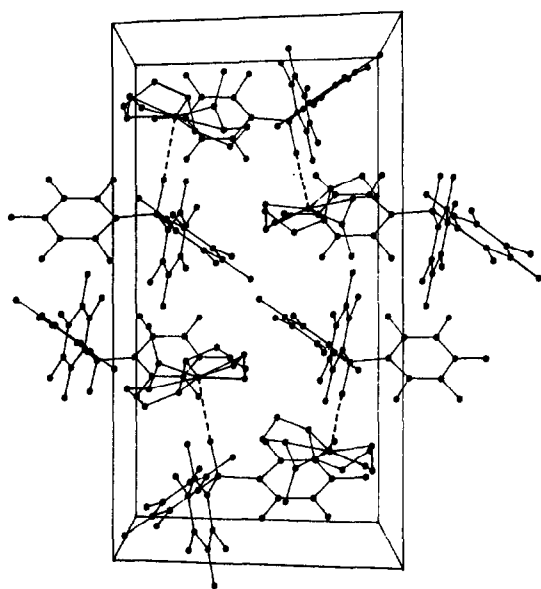


Abb. 2. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für 2.

schied für das $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kation in 2 und im Hexafluorophosphat $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$ [43], vgl. dazu die Gegenüberstellung charakteristischer Strukturparameter in Tabelle 9. Die vorliegende Koordination zwischen dem $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kation und dem großflächigen $B(C_6F_5)_3F^-$ -Anion in 2 hat jedoch Konsequenzen für die katalytischen Eigenschaften des Komplexes.

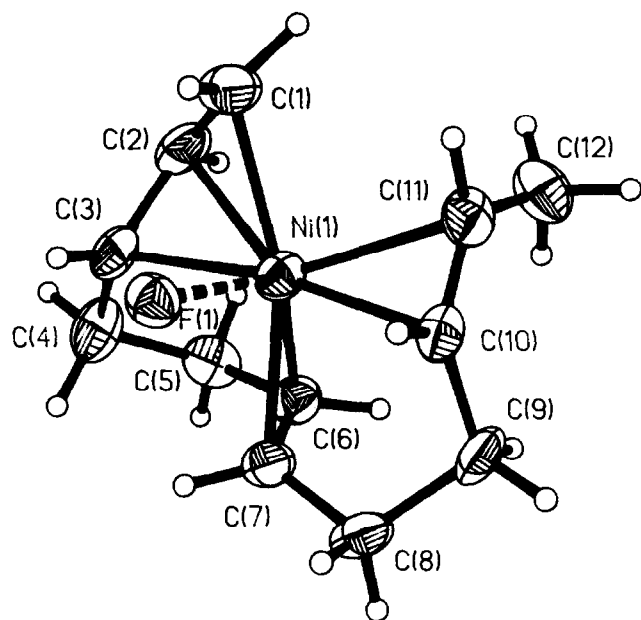
Abb. 3. ORTEP-Darstellung des Atomgerüsts für das $Ni(C_{12}H_{19})F$ -Fragment in 2.

TABELLE 8. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von 2

Ni1-C1	2,095(5)	C1-C2	1,387(6)
Ni1-C2	2,028(5)	C2-C3	1,406(6)
Ni1-C3	2,028(5)	C3-C4	1,489(7)
Ni1-C4	2,971(5)	C4-C5	1,531(7)
Ni1-C5	2,910(5)	C5-C6	1,511(6)
Ni1-C6	2,110(5)	C6-C7	1,365(5)
Ni1-C7	2,139(5)	C7-C8	1,498(5)
Ni1-C8	2,964(5)	C8-C9	1,513(6)
Ni1-C9	2,939(4)	C9-C10	1,511(5)
Ni1-C10	2,134(4)	C10-C11	1,361(5)
Ni1-C11	2,206(4)	C11-C12	1,501(6)
Ni1-F1	2,678(5)	B1-F1	1,428(6)
C1-Ni1-C2	39,3(2)	C1-C2-C3	118,1(4)
C2-Ni1-C3	40,7(2)	C2-C3-C4	120,6(4)
C3-Ni1-C6	83,9(2)	C3-C4-C5	108,5(4)
C1-Ni1-C3	71,2(2)	C4-C5-C6	110,6(3)
C1-Ni1-C6	138,7(2)	C5-C6-C7	124,2(4)
C1-Ni1-C7	160,9(2)	C6-C7-C8	124,3(3)
C1-Ni1-C10	114,2(2)	C7-C8-C9	110,6(4)
C1-Ni1-C11	85,8(2)	C8-C9-C10	107,0(4)
C3-Ni1-C7	90,0(2)	C9-C10-C11	127,1(4)
C3-Ni1-C10	164,1(2)	C10-C11-C ₁₂	125,5(3)
C6-Ni1-C11	110,9(2)	C13-F1-C19	114,5(4)
C7-Ni1-C10	83,1(2)	C13-F1-C25	114,5(4)
Ni1-F1-B1	163,8(3)	C19-F1-C25	105,2(4)

7. Katalytische Eigenschaften des $[Ni(C_{12}H_{19})]^-FB(C_6F_5)_3, 2$

Der Komplex 2 katalysiert die Butadienpolymerisation. Die Polymerisationsversuche wurden unter Standardbedingungen in Toluol bei 25°C und 50°C durchgeführt. Nach Zerschlagen der Glasampulle mit der Einwaage von 2 in der Butadienlösung löste sich

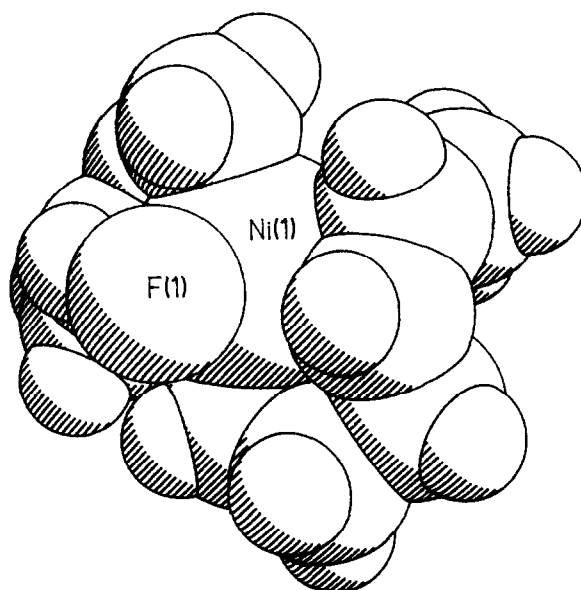
Abb. 4. Kalottenabbildung für das $Ni(C_{12}H_{19})F$ -Fragment in 2.

TABELLE 9. Vergleich der Struktur des [Ni(C₁₂H₁₉)]⁺-Kations in 2 und im [Ni(C₁₂H₁₉)]PF₆ an Hand einiger charakteristischer Winkelgrößen, vgl. auch Text

Torsionswinkel	2	[Ni(C ₁₂ H ₁₉)]PF ₆
C1–C2–C3–C4	162,1°	160,9°(4)
C5–C6–C7–C8	164,7° (6)	166,8°(4)
C9–C10–C11–C12	1,5° (6)	1,05°(4)
Diederwinkel ^a	15°	7,6°
Flächenwinkel ^b	109°	115°
Neigungswinkel ^c		
C6–C7	71,1°	78,2°
C10–C11	41,0°	46,8°

^a Zwischen den Ebenen Ni1, C1, C3 und Ni1, S(C6,C7), S(C10,C11).^b Zwischen den Ebenen C1, C2, C3 und Ni1, S(C6,C7), S(C10,C11).^c Zwischen Doppelbindungen und Komplexebene.

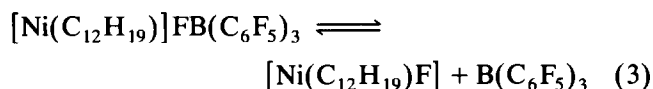
der Komplex sofort auf, und in den klaren gelben Reaktionslösungen verlief die Polymerisation bis zum Abbruch ohne erkennbare Zersetzungerscheinungen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 10. Die angeführten Doppelversuche und -bestimmungen sollen die experimentell bedingten Schwankungsbreiten verdeutlichen.

Im Vergleich zu den C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexen [Ni(C₁₂H₁₉)]X mit schwach oder nichtkoordinierendem Anion X⁻ = PF₆⁻, SbF₆⁻ [18] und B(C₆H₃(CF₃)₂)₄⁻ [20] zeigt 2 eine etwa um den Faktor 6 verringerte katalytische Aktivität bei kaum verminderter *cis*-Selektivität. So wird unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur mit 2 nur eine Umsatzzahl von ca. 2000 mol BD/(mol Ni · h) erreicht, und die *cis*-Selektivität beträgt 90%. Bemerkenswert ist die deutlich höhere Lebensdauer des Komplexes 2. Über eine Reaktionszeit bis zu 180 Minuten wurde praktisch ein

linearer Anstieg des Umsatzes und dementsprechend auch eine gleichbleibende Umsatzzahl von 2000 mol BD/(mol Ni · h) gefunden.

Bei der höheren Reaktionstemperatur von 50°C steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechend an. Bereits nach 30 Minuten wird ein 50%iger Umsatz erreicht. Die Umsatzzahl beträgt dann 8000–9000 mol BD/(mol Ni · h), während die *cis*-Selektivität praktisch unverändert bleibt.

Um eine Desaktivierung von 2 durch Rückspaltung des Anions gemäß Reaktionsgleichung (3) unter Bildung des katalytisch inaktiven Fluoridkomplexes [Ni(C₁₂H₁₉)F] als Ursache der geringeren katalytischen Aktivität auszuschließen, wurde B(C₆F₅)₃, das selbst katalytisch nicht aktiv ist, aber auch nicht desaktivierend wirkt, vgl. die Polymerisationsversuche mit [Ni(C₁₂H₁₉)]B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ Nr. 10 und 11, in äquimolarer Menge zugesetzt. Wie die Versuche Nr. 8 und 9 zeigen, bewirkt der B(C₆F₅)₃-Zusatz keine Änderung der katalytischen Aktivität und Selektivität, so daß die geringere Aktivität von 2 durch die Anion-Koordination bedingt sein sollte.



8. Diskussion und Schlußfolgerungen

Zur Existenz eines Allylnickel(II)-fluorids gibt es bislang nur einen Hinweis in der Patentliteratur [44] über die mögliche Eignung als Cokatalysator für die Cyclooligomerisation des Butadiens. Andererseits wird in der nickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisa-

TABELLE 10. Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit [Ni(C₁₂H₁₉)]FB(C₆F₅)₃, 2, als Katalysator in Toluol Konzentration in mol l⁻¹, T = Reaktionstemperatur, t = Reaktionszeit, A = Ausbeute, UZ = Umsatzzahl in mol BD/(mol Ni · h), η = Grenzviskosität, M_w, M_n = gewichtsmittleres und zahlenmittleres Molekulargewicht in g mol⁻¹

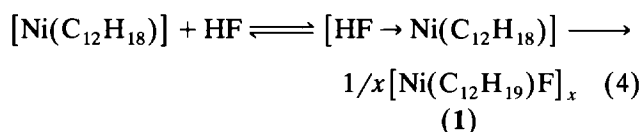
Nr.	[BD] ₀	Ni · 10 ⁴	[BD] ₀ :[Ni]	T (°C)	t (min)	A (%)	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2	η (dl g ⁻¹)	M _w	M _n
1	1,5	1,4	10 ⁴	25	30	10	2000	88/9/3	–	–	–
2	1,5	1,3	10 ⁴	25	90	30	2000	85/11/3	0,17	15 000	9600
									0,18	15 000	9400
3	1,5	1,6	10 ⁴	25	90	31	2000	88/8/4	–	–	–
4	1,5	1,8	10 ⁴	25	180	49	1700	89/8/3	0,19	25 000	12 000
5	1,6	1,3	10 ⁴	25	180	50	2000	87/10/3	–	–	–
6	1,6	2,0	10 ⁴	50	30	45	8000	90/7/3	0,19	29 000	16 000
									0,18	29 000	17 000
7	1,6	2,0	10 ⁴	50	30	47	9400	89/7/4	–	–	–
8	1,8	1,8 ^a	10 ⁴	25	90	32	2000	88/7/5	–	–	–
9	1,8	1,8 ^a	10 ⁴	25	90	33	2000	89/7/4	–	–	–
10	1,6	1,4 ^b	10 ⁴	25	30	55	13 000	88/6/6	–	–	–
11	2,0	2,2 ^b	10 ⁴	25	30	57	10 000	90/5/5	–	–	–

^a Mit äquimolarem Zusatz von B(C₆F₅)₃.^b Mit [Ni(C₁₂H₁₉)]B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ als Katalysator und äquimolarem Zusatz von B(C₆F₅)₃.

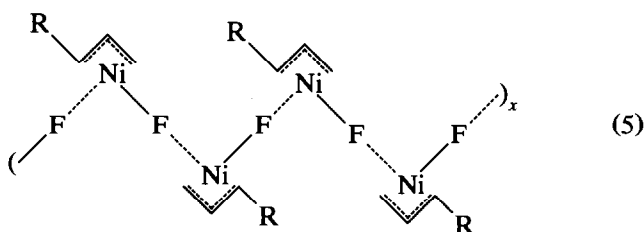
tion ein Fluoridgehalt des Katalysators als wesentliche Voraussetzung für eine hohe Aktivität und *cis*-Selektivität angeführt [1].

Die hier beschriebene Darstellung des C₁₂-Allylnickel(II)-fluorids schließt die betreffende stoffliche Wissenslücke und vermittelt eine wichtige präparative und strukturelle Grundlage für die weitere Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung in der allylnickelkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation.

Die rasche Bildung von **1** nach Reaktionsgleichung (1) ist angesichts der geringen Säurestärke von HF besonders bemerkenswert. Möglicherweise wird die Protolyse der ersten Allylgruppe im C₁₂-Diallylnickel(II) durch eine Fluorkoordination am Nickel gemäß Reaktionsgleichung (4) entscheidend begünstigt und kann deshalb kinetisch weitgehend ungehemmt erfolgen:



Ähnlich wie in den von anderer Seite beschriebenen dimeren C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexen [Ni(C₁₂H₁₉)X]₂ (X = Cl⁻ [22], CF₃CO₂⁻ [45]) erfolgt auch die Fluorkoordination in **1** unter Verdrängung der beiden π-kooordinierten Doppelbindungen der C₁₂-Kette vom Nickel. Im Endeffekt resultiert dabei jedoch keine dimere, sondern nach allem eine polymere Struktur [Ni(C₁₂H₁₉)F]_x, die die weitgehende Unlöslichkeit, die nicht vorhandene Flüchtigkeit und die fehlende katalytische Aktivität gegenüber Butadien zwanglos erklärt. Einen hypothetischen Strukturvorschlag zeigt das folgende schematische Formelbild (5), wobei noch eine weitere Verbrückung zu einer dreidimensionalen Struktur über die z-Position am Nickel unter Ausbildung der Koordinationszahl 6 denkbar wäre.



Das Vorliegen der Dodecatrienylnkette C₁₂H₁₉ in **1** wird durch die Additionsreaktion mit B(C₆F₅)₃ zu **2** gemäß Reaktionsgleichung (2) auch chemisch bewiesen. Die Addition einer geeigneten Lewis-Säure an **1** eröffnet eine neue, einfache und direkte Darstellungsmethode für fluoridhaltige kationische C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe und ist nach orientierenden Vorversuchen verallgemeinerungsfähig [46]. Bei Verwendung organylgruppenhaltiger Lewis-Säuren

ER_nX_m muß für die Anwendbarkeit eine ausreichende Stabilität der Element-Kohlenstoff-Bindung E-R im resultierenden Komplexanion FER_nX_m⁻ gegeben sein, da sonst infolge Organylgruppenübertragung auf das [Ni(C₁₂H₁₉)]⁺-Kation und anschließender reduktiver Eliminierung eine Zersetzung unter Nickelabscheidung eintreten kann, wie es mit B(C₆H₅)₃ und Al(C₆F₅)₃ · OEt₂ beobachtet wurde.

Dagegen führt B(C₆F₅)₃, sehr wahrscheinlich bedingt durch die starke Lewis-Acidität des Bors und die hohe Elektronegativität der C₆F₅-Gruppen, zu einer ausreichenden Stabilität von **2** sowohl gegen Rückspaltung gemäß Gl. (3) als auch gegen Organylgruppenübertragung. In dieser Hinsicht ist **2** mit [Ni(C₁₂H₁₉)]B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ vergleichbar [20]. Eine zusätzliche Stabilisierung könnte für **2** aus der Koordination des B(C₆F₅)₃F⁻-Anions über das Fluoratom am Nickel resultieren, da dadurch die Elektrophilie des Nickels im [Ni(C₁₂H₁₉)]⁺-Kation vermindert und so die Tendenz zur Zersetzung unter reduktiver Eliminierung zurückgedrängt werden sollte. Die Instabilität beider Komplexe in chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid oder Chloroform, ist vermutlich die Folge einer Chloridabstraktion aus diesen Lösungsmitteln. Dagegen unterbleibt die Zersetzung in Nitromethan. Möglicherweise bewirkt die bei diesem Lösungsmittel vorhandene Donorwirkung eine Stabilisierung des [Ni(C₁₂H₁₉)]⁺-Kations durch eine Koordination in z-Position. Vermutlich ist dieses auch der Grund, weshalb beide Komplexe in Nitromethan gegenüber Butadien unter Standardbedingungen keine katalytische Aktivität zeigen. Durch die Überführung in das B(C₆F₅)₃F⁻-Anion wird die Brückenbildungstendenz des Fluoridions praktisch vollständig aufgehoben und die effektive negative Ladung so weit erniedrigt, daß für **2** trotz der für den kristallinen Zustand nachgewiesenen koordinativen Wechselwirkung des Anions mit dem [Ni(C₁₂H₁₉)]⁺-Kation gegenüber Butadien in Toluol eine beträchtliche katalytische Aktivität und hohe *cis*-Selektivität resultiert.

Im Vergleich zum [Ni(C₁₂H₁₉)]PF₆, in dem das PF₆⁻-Anion mit einem Ni-F-Abstand von 2,91 Å nur sehr schwach am Nickel in z-Position gebunden ist, zeigt der um 0,23 Å kürzere Bindungsabstand in **2**, im Einklang mit der für das B(C₆F₅)₃F⁻-Anion zu erwartenden höheren effektiven negativen Ladung am Fluor, eine deutlich stärkere Ni-F-Bindung an. Durch die stärkere Anion-Koordination könnte bei **2** die Konzentration des für die *cis*-Selektivität verantwortlichen Polybutadienyl-η⁴-*cis*-Butadien-Nickel(II)-Komplexes [RC₃H₄Ni(C₄H₆)]⁺ zurückgedrängt werden, ohne daß – wie im Fall des kleineren BF₄⁻ – der Reaktionskanal für die *trans*-Polymerisation *k*_{1t} über den η²-Butadien-Komplex geöffnet wird [19,48], weil

das größere $B(C_6F_5)_3F^-$ aus sterischen Gründen nicht die dafür erforderliche *cis*-Position zum C3-Atom der Allylgruppe neben der wachsenden Kette besetzen kann. Die Struktur und die Stabilität des Übergangszustands für die Einschubreaktion des Butadiens [48] werden dadurch nicht beeinflusst, so daß zwar die katalytische Aktivität, nicht aber die *cis*-Selektivität vermindert wird.

Andererseits könnte sich durch die stärkere Anion-Koordination in **2**, infolge der dadurch bedingten geringeren Elektrophilie des Nickels, aber möglicherweise auch noch aus sterischen Gründen, die Stabilität des Komplexes gegen eine Desaktivierung durch bimolekulare reduktive Eliminierung erhöhen und so die deutlich größere Lebensdauer von **2** in der Katalyse resultieren.

Erstmals wurde damit die Steuerbarkeit der allylnickelkomplexkatalysierten 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens durch ein spezifisch koordinierendes fluoridhaltiges Anion nachgewiesen, wobei offenbar ein sterischer und elektronischer Einfluß von Bedeutung zu sein scheint, der jeweils noch durch weitere Untersuchungen der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung in seinen Konsequenzen näher charakterisiert werden muß.

9. Experimentelles

Synthese und Charakterisierung der Allylnickel(II)-Komplexe sowie alle Polymerisationsversuche erfolgten unter reinstem Argon. Zur anaeroben Arbeitstechnik, Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und Polymercharakterisierung vgl. vorangehende Arbeiten [12,18].

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern JEOL JNM-GX 270 (1H : 270,2 MHz, ^{13}C : 67,94 MHz, ^{11}B : 86,7 MHz) an der TU München und Varian Unity 400 (^{19}F : 376,29 MHz) an der Universität Leipzig. Als Standards für die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente das Lösungsmittel CD_3NO_2 (1H : 4,33 ppm; ^{13}C : 62,8 ppm). Für die ^{11}B -NMR-Spektren wurde Borsäuretrimethylester in CD_3OD als externer Standard verwendet ($\delta B(OCH_3)_3 = 18,2$ ppm) und für die ^{19}F -NMR-Spektren dienten Trichlorfluormethan oder Trifluoressigsäure als externer Standard ($\delta(CCl_3F) = 0,0$ ppm; $\delta CF_3COOH = 77,0$ ppm). Die chemischen Verschiebungen gegen Trifluoressigsäure wurden auf Trichlorfluormethan bezogen.

Die Grenzviskosität und mittlere Molmasse der Polybutadiene wurden in THF durch Gelpermeationschromatographie mit einer modular zusammengesetzten Apparatur der Firma Knauer bestimmt.

C_6F_5Br (Aldrich), BPh_3 (Aldrich) und HF (Merck) standen als Handelsprodukte und $SnPh_3Cl$ als Labor-

präparat zur Verfügung. $SnPh_3F$ [28], $Al(C_6F_5)_3 \cdot OEt_2$ [28] und $B(C_6F_5)_3$ [28] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Die Darstellung von C_{12} -Diallylnickel(II) $[Ni(C_{12}H_{18})]$ erfolgte nach [47].

9.1. Darstellungsvorschriften

9.1.1. $[Ni(C_{12}H_{19})F]_x$, **1**

3,15 g (14,3 mmol) $[Ni(C_{12}H_{18})]$ werden in 15 ml Et_2O gelöst und bei $-40^\circ C$ unter Rühren mit 286 mg (14,3 mmol) wasserfreiem HF (ca. 250 μl , Kp: $19^\circ C$) mittels einer Polyäthylenspritze versetzt. Die orangefarbene Ausgangslösung färbt sich sofort rotbraun, und beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung nicht über $-10^\circ C$ scheidet sich im Verlauf von ca. 45 Minuten ein orangefarbener feinteiliger Niederschlag ab, der auf einer G4-Fritte isoliert, zweimal mit je 20 ml Et_2O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält einen orangebraunen Feststoff der im Kühlschrank bei $-20^\circ C$ aufbewahrt wird. Ausbeute: 1 g (30% d. Theorie)

Elementaranalyse: ber. (%) für $[Ni(C_{12}H_{19})F]$: C 59,82; H 7,89; Ni 24,40; F 7,90; gef. (%): C 58,93; H 7,77; Ni 25,11; F 8,01.

Magnetische Messung (Gouy-Methode 298 K): Einwaage 121,1 mg; $\chi_g = +1,843 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; $\chi_M^{\text{kor.}} = +574,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\mu_{\text{eff}} = 1,17 \mu_B$.

9.1.2. $[Ni(C_{12}H_{19})]FB(C_6F_5)_3$, **2**

Methode 1: 112 mg (0,46 mmol) $[Ni(C_{12}H_{19})F]_x$, **1** werden in 10 ml THF suspendiert und bei $-30^\circ C$ unter Rühren langsam mit einer Lösung von 238 mg (0,46 mmol) $B(C_6F_5)_3$ in 5 ml THF versetzt. Dabei löst sich der Ausgangsstoff sofort unter Bildung einer rotbraunen Lösung auf. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte filtriert, um Spuren an abgeschiedenem Nickel zu entfernen, und anschließend tropfenweise mit dem gleichen Volumen an Pentan versetzt. Dabei fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der bei Raumtemperatur abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Et_2O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 210 mg (60% d. Theorie)

Methode 2: Zur Lösung von 1,29 g (5,84 mmol) $[Ni(C_{12}H_{18})]$ in 50 ml Et_2O werden bei $-40^\circ C$ aus einer Polyäthylenspritze 0,12 g (5,84 mmol) wasserfreier HF (104 μl , Kp. $19^\circ C$) gegeben. Die resultierende rotbraune Reaktionslösung wird bei $-20^\circ C$ etwa 45 Minuten gerührt. Dabei scheidet sich ein orangebrauner Feststoff ab. Anschließend werden bei der gleichen Temperatur 3,0 g (5,84 mmol) $B(C_6F_5)_3$ in fester Form zugesetzt. Unter deutlicher Farbvertiefung gehen beide Reaktionskomponenten in Lösung. Zur Entfernung von Nickelspuren wird die Reaktionslösung über eine G4-Fritte filtriert, dann um 1/3 ihres Volu-

mens eingeengt und auf -78°C gekühlt. Beim Stehen scheidet sich der Komplex **2** in orangebraunen Kriställchen aus. Zur Reinigung kann der Komplex aus der Lösung in Et₂O entweder durch Zugabe von Pentan gefällt oder durch Abkühlen der Lösung auf -78°C erneut kristallin abgeschieden werden. Ausbeute: 1,7 g (38% d. Theorie bezogen auf [Ni(C₁₂H₁₈)]).

Elementaranalyse: ber. (%) für [Ni(C₁₂H₁₉)FB(C₆F₅)₃]: C 47,84; H 2,52; Ni 7,80; gef. (%): C 47,55; H 2,33; Ni 7,52.

Dank

Wir haben zu danken dem Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. für die Gewährung eines Forschungstipendiums für S. Wache zur Durchführung eines Studienaufenthaltes am Anorganisch-Chemischen Institut der TU München, dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann für seine großzügige Unterstützung, Herrn U. Himmelreich vom Analytischen Zentrum der Universität Leipzig für die Aufnahme der ¹⁹F-NMR-Spektren und Herrn Doz. Dr. G. Müller vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Durchführung der GPC-Messungen zur Molmassenbestimmung. Für finanzielle Förderung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 L. Porri und A. Giarrusso, in G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwalt (Hrsg.), *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II, Pergamon Press, Oxford, 1989, S. 53–108.
- 2 R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie-Verlag, Berlin, 1988.
- 3 R. Taube, in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1992, S. 19.
- 4 E.O. Fischer und G. Bürger, *Z. Naturforsch. B*, **16** (1961) 77; *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2409.
- 5 L. Porri, G. Natta und M.C. Gallazzi, *Chim. Ind. (Milan)*, **46** (1964) 428 (*Chem. Abstr.*, **61** (1964) 1944e); *J. Polym. Sci., Part C*, **16** (1967) 2525.
- 6 B.D. Babitskii, B.A. Dolgoplosk, V.A. Korner, M.I. Lobach, E.I. Tinyakova und V.A. Yakovlev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **161** (1965) 583; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1507 (*Chem. Abstr.*, **63** (1965) 3142f).
- 7 G. Wilke et al., *Angew. Chem.* **78** (1966) 157.
- 8 J.P. Durand, F. Dawans und Ph. Teyssié, *Polym. Lett.*, **5** (1967) 785.
- 9 B.A. Dolgoplosk, I.A. Oreshkin, E.I. Tinyakova und V.A. Yakovlev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 2130 (*Chem. Abstr.*, **67** (1967) 109,053d).
- 10 M.I. Lobach, V.A. Korner, I. Yu. Tsereteli, G.P. Kondratenkov, B.D. Babitskii und V.I. Klepikova, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **9** (1971) 71.
- 11 R. Warin, Ph. Teyssié, P. Bourdaudurq und F. Dawans, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **11** (1973) 177.
- 12 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, **326** (1984) 1.
- 13 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, **292** (1985) 287.
- 14 R. Taube und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, **328** (1987) 393.
- 15 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeglia, *J. Organomet. Chem.*, **291** (1985) 101.
- 16 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und J. Köttnitz, *J. Organomet. Chem.*, **395** (1990) 341.
- 17 J. Sieler, R. Kempe, S. Wache und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **455** (1993) 241.
- 18 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) 327.
- 19 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, **410** (1991) 403.
- 20 R. Taube und S. Wache, *J. Organomet. Chem.*, **428** (1992) 431.
- 21 R. Taube, J. Langlotz, G. Müller und J. Müller, *Makromol. Chem.*, **194** (1993) 1273.
- 22 B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, **727** (1969) 143.
- 23 Diese Experimente wurden von J.-P. Gehrke durchgeführt.
- 24 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, S. 332.
- 25 J. Langlotz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 26 D.L. Fowler und C.A. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1143.
- 27 A.C. Sau, L.A. Carpino und R.R. Holmes, *J. Organomet. Chem.*, **197** (1980) 181.
- 28 J.L.W. Pohlmann und F.E. Brinkmann, *Z. Naturforsch., B*, **20** (1965) 5.
- 29 Für die Durchführung der Versuche danken wir Herrn Prof. Dr. J. Müller vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin.
- 30 D. Naumann und W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 47.
- 31 H.J. Frohn, S. Jakobs und G. Henkel, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 11.
- 32 H.J. Frohn und S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 625.
- 33 S. Wache und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 137.
- 34 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR-Principles and Progress, Nuclear Magnetic Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 35 V. Gutmann, *Electrochim. Acta*, **21** (1976) 661.
- 36 G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1986, S. 175.
- 37 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Programm for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- 38 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57703, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 39 S.F.A. Kettle und R. Mason, *J. Organomet. Chem.*, **5** (1966) 573.
- 40 J. March, *Advances Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1977.
- 41 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
- 42 A.P. Gaughan jr., Z. Dori und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1657.
- 43 R. Taube, S. Wache, J. Sieler und R. Kempe, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 131.

- 44 H. Kondo, M. Nishino und A. Miyake, *Deutsch. Offenlegungsschrift* 1,906,362 (1968/69) (*Chem. Abstr.*, 71 (1969) 123,719q) zit. in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Bd. 17, *Nickelorganische Verbindungen*, Teil 2., Springer Verlag, Berlin, 1974, S. 274.
- 45 J.P. Durand, F. Dawans und Ph. Theyssié, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 8 (1970) 979.
- 46 Unveröffentlichte Untersuchungen mit J. Langlotz.
- 47 R. Taube und J. Langlotz, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 705.
- 48 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, P. Böhme, J. Langlotz und S. Wache, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 66 (1993) 245.
- 49 R. Taube und H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (JOM24066).