

## KOMPLEXKATALYSE

### XXV \*. <sup>31</sup>P-NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER *anti*- UND *syn*-STRUKTUR VON C<sup>3</sup>-SUBSTITUIERTEN η<sup>3</sup>-ALLYLBIS(TRIARYLPHOSPHIT)-NICKEL(II)-HEXAFLUOROPHOSPHAT-KOMPLEXEN UND DER MECHANISMUS DER DURCH [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Ni(P(OAr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> KATALYSIERTEN 1,4-*trans*-POLYMERISATION DES BUTADIENS

RUDOLF TAUBE\*, JÖRG-PETER GEHRKE

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Str. (D.D.R.)*

und REINER RADEGLIA

*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee (D.D.R.)*

(Eingegangen den 18. Februar 1985)

#### Summary

The reaction of the η<sup>3</sup>-allylbis(triarylphosphite)nickel(II) complexes with butadiene under chain propagation to give the polybutadienyl complex, [3-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OAr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, was monitored by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. In the case of the triphenylphosphite complex both the *anti*- and the *syn*-configuration could be identified by means of their different AB spectra. The *anti*-*syn* isomerization, the higher reactivity of the thermodynamically more stable *syn*-form, and the formation of the *anti*-structure as a result of each individual butadiene insertion step was also proved. From these observations an experimentally well-grounded mechanism of the *trans* regulation with the *anti*-*syn* isomerization as the rate-determining step could be derived for the first time.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion der η<sup>3</sup>-Allylbis(triarylphosphit)nickel(II)-Komplexe [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Ni(P(OAr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> mit Butadien unter Kettenverlängerung zum Polybutadienyl-Komplex [3-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OAr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Am Beispiel des Triphenylphosphit-Komplexes gelang über die unterschiedlichen AB-Spektren die Identifizierung der *anti*- und *syn*-Form und der Nachweis der

\* XXIV. Mitteilung vgl. Ref. 14.

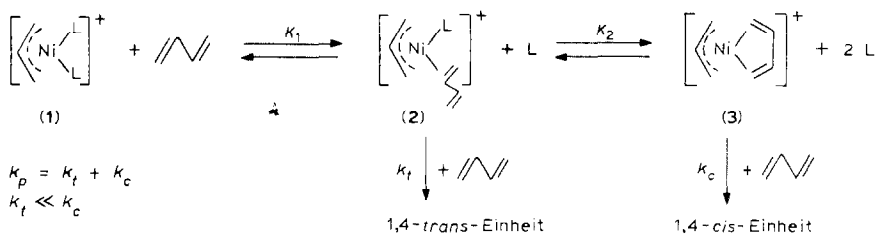
*anti-syn*-Isomerisierung, der höheren Reaktivität der thermodynamisch stabileren *syn*-Form sowie der Bildung der *anti*-Form beim Butadien-Einschub. Daraus kann erstmalig ein weitgehend gesicherter Mechanismus für die *trans*-Regulierung mit der *anti-syn*-Isomerisierung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt abgeleitet werden.

## Einleitung

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist der Mechanismus der komplexkatalysierten stereospezifischen Butadienpolymerisation bisher erst in den Grundzügen experimentell eindeutig geklärt [1]. Zu wesentlichen Fragen über den genauen Verlauf der Stereoregulierung in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur sind in der Literatur nur mehr oder weniger plausible hypothetische Erklärungen zu finden [2,3].

Für die allylnickelkomplexkatalysierte Butadienpolymerisation ist durch chemische und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen am Allylnickeliodid,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$  [4–6], und am Allylnickeltrifluoracetat,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCF}_3\text{COO}]_2$  [7,8], die Einschubreaktion des Butadiens in die Allylnickelbindung unter linearer C–C-Verknüpfung bewiesen, auf der die Katalyse des Kettenwachstums beruht. In beiden Fällen ist die entstehende Polybutadienylkette am Nickel nur in der  $\eta^3$ -*syn*-Struktur nachweisbar. Beim Butadieneinschub soll dann nach dem sogenannten COSSEE-Mechanismus [9] die durch  $\eta^4$ -Koordination des Butadiens am Nickel in eine  $\eta^1$ -Struktur überführte Allyl-Gruppe jeweils unter Ausbildung einer  $\eta^3$ -*anti*-Crotylstruktur übertragen werden. Für das Trifluoracetat nimmt man eine rasche Weiterreaktion der weniger stabilen und daher reaktiveren *anti*-Form an, so dass im wesentlichen *cis*-C<sub>4</sub>-Einheiten gebildet werden [3]. Dagegen wird die *trans*-Selektivität des Iodids mit einer bevorzugten Reaktivität der stabileren *syn*-Form und einer schnellen *anti-syn*-Isomerisierung erklärt [2,10].

Um den Mechanismus der Stereoregulierung in Abhängigkeit von der Struktur des Katalysators weiter zu klären, haben wir erstmalig kationische Allylnickel(II)-Komplexe, der allgemeinen Formel  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]^+\text{PF}_6^-$  unter breiter Variation des Liganden L (= P(OAlk)<sub>3</sub>, P(OAr)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, SbPh<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNC, 1,5-COD) als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation untersucht und die Steuerbarkeit der katalytischen Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von der Substituierbarkeit der Liganden entsprechend dem einfachen Reaktionsschema 1 nachgewiesen [11–14]:



SCHEMA 1

Zur genaueren Verfolgung des Reaktionsablaufs bot sich im Fall der Arylphosphit-Komplexe mit  $L = \text{P(OPh)}_3$ ,  $\text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$  und  $\text{P(OThym)}_3$  die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie an. Über die vor allem mit dem Triphenylphosphit-Komplex,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni(P(OPh)}_3)_2]\text{PF}_6$ , als typischen *trans*-Katalysator erzielten Ergebnisse wird in dieser Arbeit berichtet.

### $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $\eta^3$ -Allylbis(triarylphosphit)nickel(II)-Komplexen mit Butadien

Die  $\eta^3$ -Allylbis(triarylphosphit)nickel(II)-hexafluorophosphate  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$  ( $L = \text{P(OPh)}_3$ ,  $\text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$ ,  $\text{P(OThym)}_3$ ) katalysieren bereits bei Zimmertemperatur die 1,4-Polymerisation des Butadiens, wobei mit wachsender Raumerfüllung des Arylphosphits die Aktivität und die *cis*-Selektivität ansteigt, vgl. Tabelle 1.

Die Ausgangskomplexe sind 1:1-Elektrolyte und für das komplexe Kation  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$  ist in Analogie zu vergleichbaren, durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Allylnickel(II)-Komplexen [16] eine quasiplanare Struktur mit einer  $\pi$ -komplexgebundenen Allylgruppe und den *cis*-gebundenen Phosphit-Liganden anzunehmen. Entsprechend der strukturellen Gleichwertigkeit beider Liganden zeigen die Komplexe im  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Septett für das nichtkoordinierte  $\text{PF}_6^-$ -Anion jeweils nur ein Singulett-Signal für die Liganden, das gegenüber den freien Liganden um 4.5, 8.2 bzw. 12.7 ppm nach höherem Feld verschoben ist, vgl. dazu die Angaben in Tabelle 2.

Versetzt man eine Lösung der Komplexe in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Butadien ( $\text{Ni}/\text{C}_4\text{H}_6 = 1/30$ ), so wird neben dem Ausgangssignal für die Liganden, das in seiner Intensität in der Reihenfolge  $\text{P(OPh)}_3 > \text{P(O-}o\text{-Tol)}_3 > \text{P(OThym)}_3$  zunehmend stärker abnimmt, jeweils ein AB-Spektrum mit 4 Signalen ausgebildet, vgl. Fig. 1. Dazu müssen die Spektren bei tiefen Temperaturen ( $-40^\circ\text{C}$ ) gemessen werden, um den schnellen intermolekularen Ligandaustausch zu unterdrücken, der zur Äquivalenz der P-Atome führt. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta_A$  und  $\delta_B$  der nicht mehr gleichwertigen Phosphoratome, die Differenz  $\Delta\nu_{AB}$  ( $\Delta\nu_{AB} = (\delta_A - \delta_B) \times \nu_0$ ) und die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Reaktion des Triphenylphosphit-Komplexes  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni(P(OPh)}_3)_2]\text{PF}_6$  mit Butadien wurde unter Variation der Reaktionszeit und -temperatur näher untersucht, vgl. Versuche Nr. 2–4 in Tabelle 2 und Spektrum A, B und C in Fig. 2. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 164 h und einer Reaktionstemperatur von  $0^\circ\text{C}$

TABELLE 1

KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DER  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni(P(OAr)}_3)_2]\text{PF}_6$ -KOMPLEXE IN BENZEN UNTER STANDARDBEDINGUNGEN ( $[\text{Ni}] 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 2 \text{ M}$ ,  $T 25^\circ\text{C}$ )  $U$  = Umsatzzahl in mol  $\text{C}_4\text{H}_6$  pro mmol  $\text{Ni h}^{-1}$  (gerundet) [13].  $\theta$  = Tolman'scher Kegelwinkel [15] als Mass für die Raumerfüllung

Ligand L	$\theta$ ( $^\circ$ )	$U$	Selektivität (%)		
			1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2
$\text{P(OPh)}_3$	128	0.05	5	94	1
$\text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$	141	0.05	11	87	2
$\text{P(OThym)}_3$	148	0.2	66	26	8

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER  $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHEN MESSUNGEN AN  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}_2]\text{PF}_6$ -KOMPLEXEN IN  $\text{CDCl}_3$  BEI  $-40^\circ\text{C}$  VOR UND NACH DER REAKTION MIT BUTADIEN ( $\text{Ni}/\text{C}_4\text{H}_6 = 1/30$ ) (Chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  bezogen auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in ppm, Reaktionszeit  $t$ , Reaktionstemperatur  $T_R$ ; Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu_{AB}$  in Hz)<sup>a</sup>

Ligand L	P(OAr) <sub>3</sub> Frei	Im Komplex	Ver- suchs- Nr.	t (h)	T <sub>R</sub> (°C)	δ <sub>A</sub>	δ <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub>	Δν <sub>AB</sub>	δ <sub>A</sub> <sup>*</sup>	δ <sub>B</sub> <sup>*</sup>	J <sub>A*B*</sub>	Δν <sub>A*B*</sub>
P(OPh) <sub>3</sub>	128.0	123.5	1	3	-10	128.8	122.3	52	235	-	-	-	-
			2	164	0	128.6	122.0	52	235	-	-	-	-
			3	164	25	129.1	122.7	48	234	125.2	122.9	52	85
			4	164/3 <sup>b</sup>	25/0 <sup>b</sup>	129.0	122.6	48	234	-	-	-	-
P(O- <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	130.9	122.7	5	3	-10	127.1	119.0	52	295	-	-	-	-
P(OTym) <sub>3</sub>	131.2	118.5	6	3	-10	124.2	116.4	56	284	-	-	-	-

<sup>a</sup> Für all Komplexe:  $\delta(\text{PF}_6^-)$ : -144.2 ppm und  $J(\text{PF})$  714 Hz. <sup>b</sup> Nach erneuter Butadienzugabe 3 h Reaktionszeit bei 0°C.

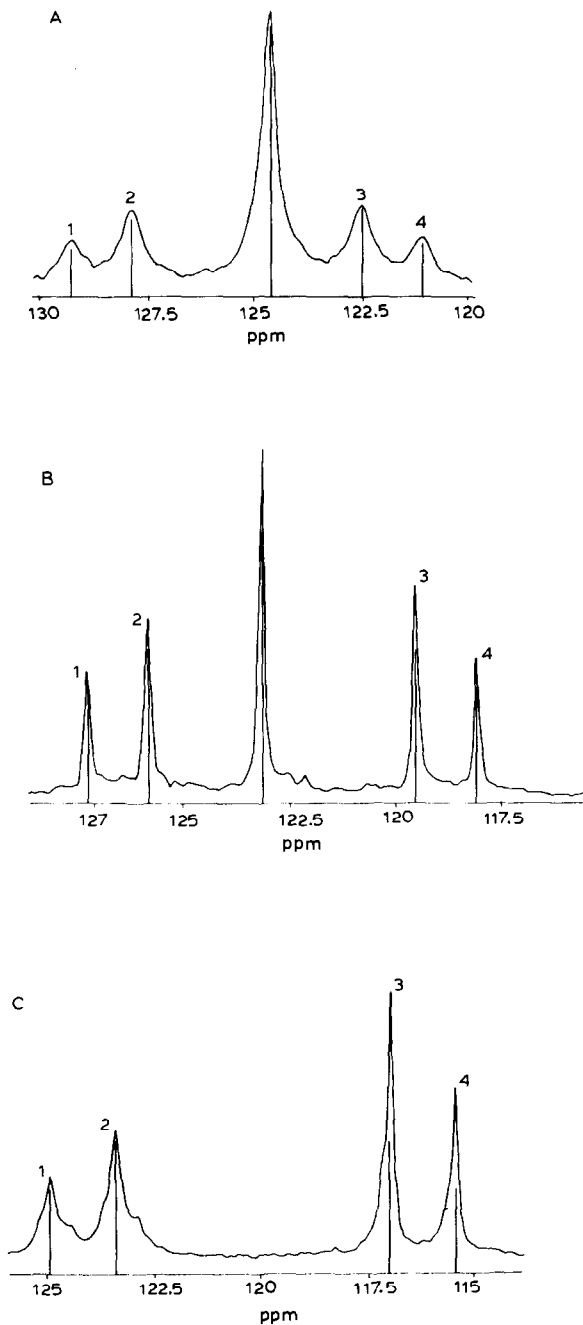


Fig. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OAr})_3)_2]\text{PF}_6$ -Komplexe nach der Reaktion mit Butadien (Versuchs-Nr. 1, 5, 6 in Tabelle 2) A  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ; B  $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ ; C  $\text{P}(\text{OThym})_3$ .

wird auch im Fall des Triphenylphosphit-Komplexes nur ein reines AB-Spektrum mit den Signalen 1–4 beobachtet, das Signal des Ausgangskomplexes bei 123.5 ppm ist völlig verschwunden. Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so tritt

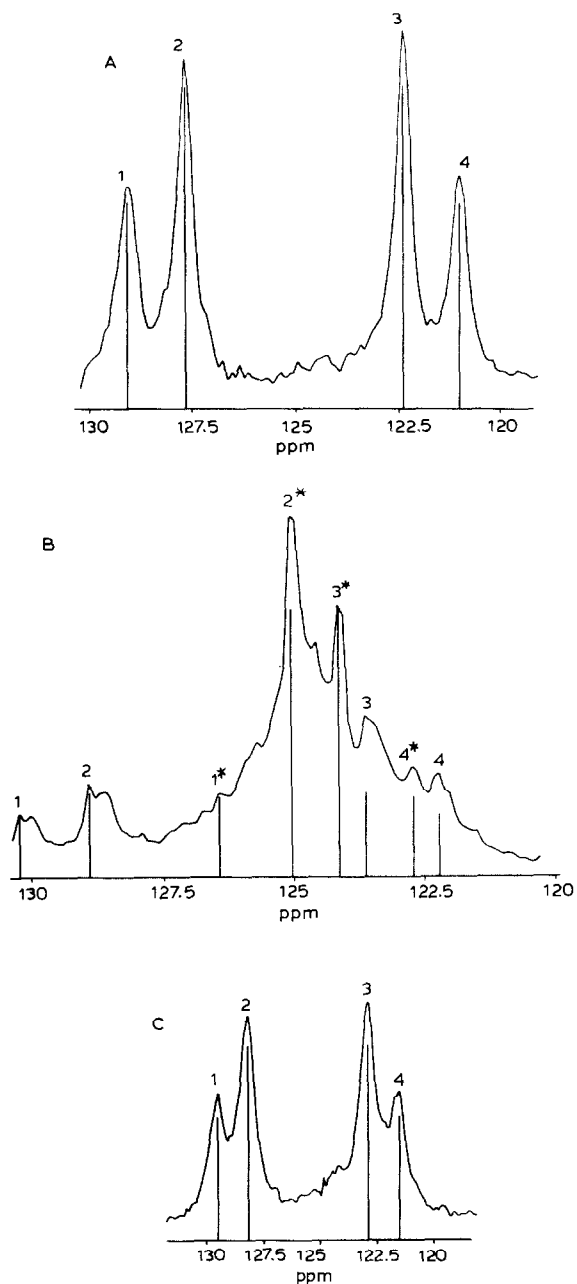
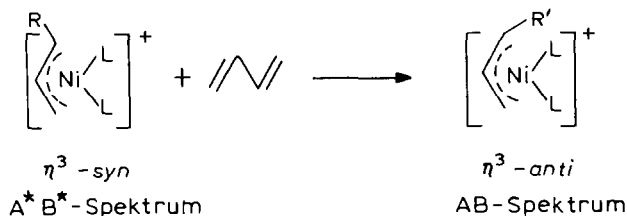
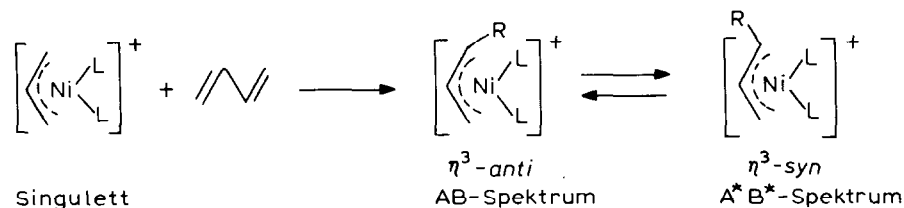


Fig. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{O}Ph)_3)_2]\text{PF}_6$ -Komplexes nach der Reaktion mit Butadien (A = Versuchs-Nr. 2, B = Versuchs-Nr. 3 und C = Versuchs-Nr. 4 in Tabelle 2).

noch ein zusätzliches starkes Signal  $2^*$  in Erscheinung und gleichzeitig erhöht sich die relative Intensität der Signale 3 und 4 im Vergleich zum ursprünglichen AB-Spektrum. Bei erneuter Zugabe von Butadien zu dieser Lösung verschwinden diese Veränderungen, es entsteht wieder das reine AB-Spektrum mit einer gleichmässig



(L = P(OPh)<sub>3</sub>; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;  
 R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)

SCHEMA 2

stärkeren Intensität der Signale 1–4. Die Modifizierung des ursprünglichen AB-Spektrums bei längeren Reaktionszeiten und höherer Reaktionstemperatur ist offenbar auf die Ausbildung eines zusätzlichen AB-Spektrums mit den Signalen 1\*–4\* zurückzuführen, das zum Teil durch die Signale 3 und 4 des ursprünglichen AB-Spektrums überlagert wird.

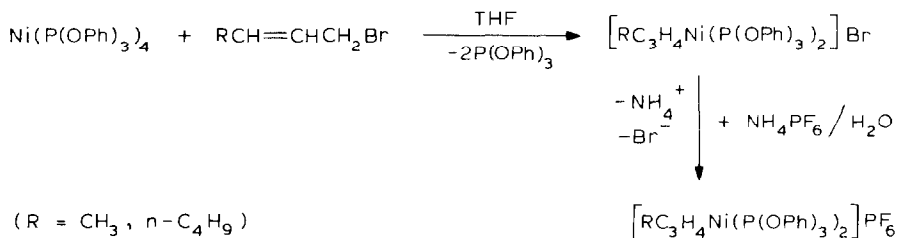
Der Bis(triphenylphosphit)-Komplex, der das A\*B\*-Spektrum hervorruft, vermag offensichtlich mit Butadien zu einem Komplex der gleichen Struktur zu reagieren, wie er bei der Reaktion von [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> mit Butadien primär entsteht. Als Ursache für die beiden AB-Spektren kommt die Bildung des in 3-Stellung substituierten Allylnickel(II)-Komplexes, [RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, durch die Einschubreaktion des Butadiens gemäss Reaktionsschema 2 und die Einstellung des *anti*-*syn*-Isomerisierungsgleichgewichts in Betracht.

Die in 3-Stellung der Allylgruppe gebundene Polybutadienkette hebt die strukturelle Gleichwertigkeit der beiden Phosphor(III)-Liganden auf, wobei der möglichen *anti*- oder *syn*-Struktur jeweils ein anderes AB-Spektrum entspricht.

### <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Identifizierung der *anti*- und *syn*-Struktur in C<sup>3</sup>-substituierten $\eta^3$ -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-hexafluorophosphaten [3-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

Die Synthese der substituierten Allylkomplexe [CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> und [n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> erfolgte nach [13] durch oxydative Addition von Crotylbromid bzw. 1-Brom-hept-2-en an Ni(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in THF und anschliessende Fällung mit einer wässrigen Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gemäss Reaktionsschema 3.

Zur Reinigung wurden die Komplexe jeweils zweimal aus der Lösung in Aceton bzw. Chloroform mit Ether abgeschieden und erwiesen sich dann als analysenrein.



SCHEMA 3

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe sind in Fig. 3 und 4 und die daraus abgeleiteten Spektrenparameter in Tabelle 3 wiedergegeben.

Bei einer Messtemperatur von  $0^\circ\text{C}$  und darüber zeigen beide Komplexe für die Phosphoratome der Liganden ein geringfügig verbreitertes Singulett bei 123.5 bzw. 123.0 ppm, das sich mit sinkender Temperatur zunehmend verbreitert und für den Crotyl-Komplex bei  $-38^\circ\text{C}$  und für den Heptenyl-Komplex bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einem 8-Linienspektrum aufspaltet. Dabei handelt es sich jeweils um zwei AB-Spektren mit den Signalen 1–4 und  $1^*$ – $4^*$  in einem Intensitätsverhältnis von ca. 1 / 5. Weitere Temperaturerniedrigung führt zu einer Überlagerung der Signale 3 und 4 mit  $3^*$  und  $4^*$  infolge abnehmender Unterschiede in der Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu_{\text{AB}}$  und  $\Delta\nu_{\text{A}^*\text{B}^*}$ . Für beide AB-Spektren ergibt sich jeweils die gleiche Kopplungskonstante  $J_{\text{AB}} = J_{\text{A}^*\text{B}^*} = 48$  Hz. Offensichtlich werden die Komplexe in zwei strukturell unterschiedlichen Formen erhalten, wobei es sich um die *anti*- und *syn*-Struktur handeln sollte.

3-Substituierte Allylübergangsmetallkomplexe können grundsätzlich in der *anti*- oder *syn*-Form vorliegen, die beide miteinander im Gleichgewicht stehen, das in der Regel überwiegend auf der Seite der *syn*-Form liegt, deren grössere Stabilität sterisch begründet wird [17–19]. Demnach wäre das intensitätsstärkere AB-Spektrum mit den Signalen  $1^*$ – $4^*$  jeweils der *syn*- und das intensitätsschwächere mit den Signalen 1–4 der *anti*-Struktur des  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^+$ -Komplexes zuzuordnen. Diese Zuordnung wurde beim Crotyl-Komplex  $^1\text{H}$ - und beim Heptenyl-Komplex  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei gesichert. Figur 5 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Zuordnung kann auf der Grundlage der Ergebnisse von Tolman erfolgen, der die *anti*–*syn*-Isomerisierung des  $\eta^3$ -Crotylbis(triethylphosphit)nickel(II)-hydrogensulfats  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{HSO}_4$  eingehend untersucht hat [18]. Danach entspricht das intensive Dublett bei 1.47 ppm der *syn*- und das etwas verbreiterte intensitätsschwächere Singulett bei 1.26 ppm der *anti*-ständigen Methylgruppe. Aus dem Vergleich der Intensitäten beider Signale folgt, dass der Crotylkomplex  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^+$  in Übereinstimmung mit den Intensitäten der entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-AB-Spektren zu ca. 90% in der thermodynamisch stabileren *syn*-Form vorliegt.

In Fig. 6 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  wiedergegeben, die entsprechenden Signallagen und ihre Zuordnung zeigt Tabelle 4. Das Spektrum besteht aus zweimal drei Signalen im Allylbereich (60–120 ppm) sowie zweimal zwei Signalen im aliphatischen Bereich (27–33 ppm) jeweils sehr unterschiedlicher Intensität und zwei weiteren Signalen bei 22.0 und 13.5 ppm relativ hoher Intensität. Die mit geringer Intensität auftretenden Signale sollten der *anti*-



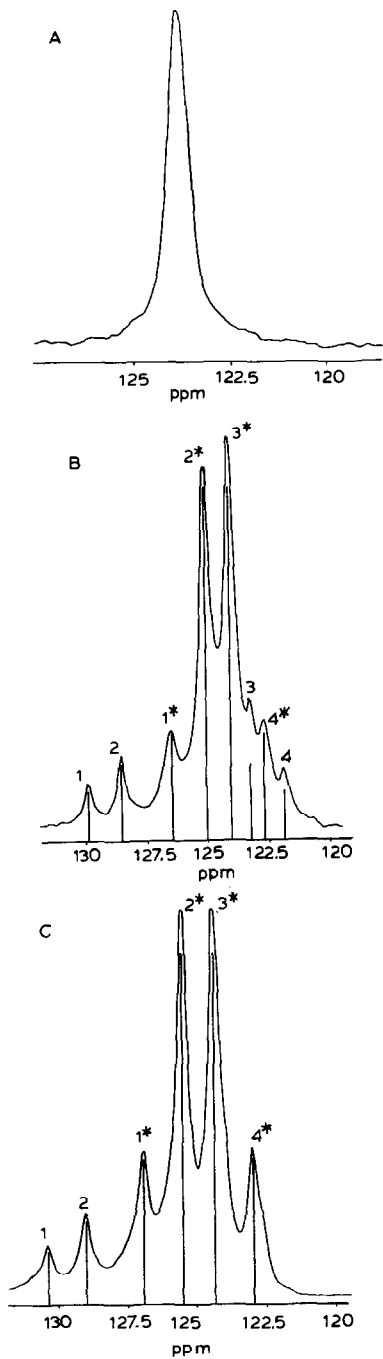


Fig. 3.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (A bei  $0^\circ\text{C}$ , B bei  $-38^\circ\text{C}$  und C bei  $-45^\circ\text{C}$ ).

die mit der höheren Intensität der *syn*-Form entsprechen. Damit ergibt sich die in Tabelle 4 angegebene Zuordnung, die mit vergleichbaren Literaturangaben [20–22] in Einklang steht. Für die drei Allyl-C-Atome und die beiden nächsten C-Atome  $\text{C}^4$

TABELLE 3

ERGEBNISSE DER  $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHEN MESSUNGEN AN  $[3\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$ -KOMPLEXEN ( $\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) IN  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Messstemperatur  $T_M$ , Chemische Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$  für die beiden Kerne A und B bzw.  $A^*$  und  $B^*$  in ppm bezogen auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  bzw.  $J_{A^*B^*}$  und die Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu_{AB}$  bzw.  $\Delta\nu_{A^*B^*}$  jeweils in Hz)

R	$T_M$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\delta_A$	$\delta_B$	$J_{AB}$	$\Delta\nu_{AB}$	$\delta_{A^*}$	$\delta_{B^*}$	$J_{A^*B^*}$	$\Delta\nu_{A^*B^*}$
$\text{CH}_3$	0	123.4 <sup>a</sup>	123.4 <sup>a</sup>	—	—	123.4 <sup>a</sup>	123.4 <sup>a</sup>	—	—
	-38	129.2	122.8	48	235	125.6	123.7	48	66
	-45	129.8	124.0	48	212 <sup>b</sup>	126.3	124.1	48	78
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	25	123	123	—	—	123	123	—	—
	0	124 <sup>a</sup>	124 <sup>a</sup>	—	—	124 <sup>a</sup>	124 <sup>a</sup>	—	—
	-20	129.5	123.1	48	235	125.9 <sup>b</sup>	123.6 <sup>b</sup>	52	84

<sup>a</sup> Signal stark verbreitert. <sup>b</sup> Aus Spektrum abgeschätzt.

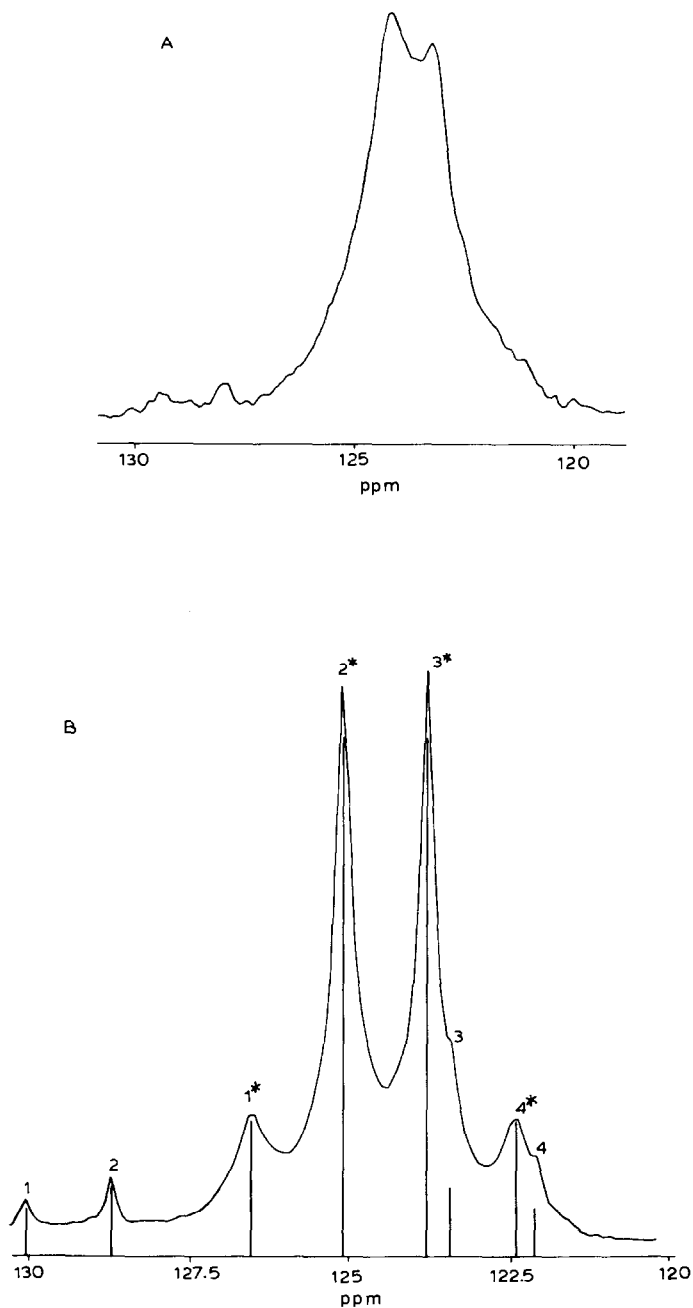


Fig. 4.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (A bei  $0^\circ\text{C}$  und B bei  $-20^\circ\text{C}$ ).

und  $\text{C}^5$  sind die Signale der *syn*-Form gegenüber der *anti*-Form geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Der Unterschied ist erwartungsgemäss am grössten für das der Allylgruppe benachbarte C-Atom  $\text{C}^4$  bzw.  $\text{C}^{4'}$ , während für die beiden letzten C-Atome der  $\text{C}_7$ -Kette in beiden Strukturisomeren die gleiche chemische Verschiebung resultiert.

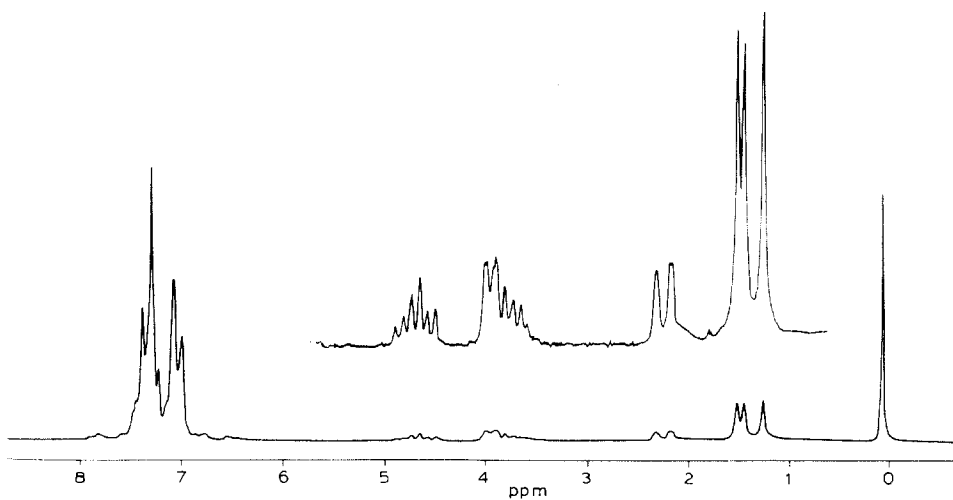


Fig. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

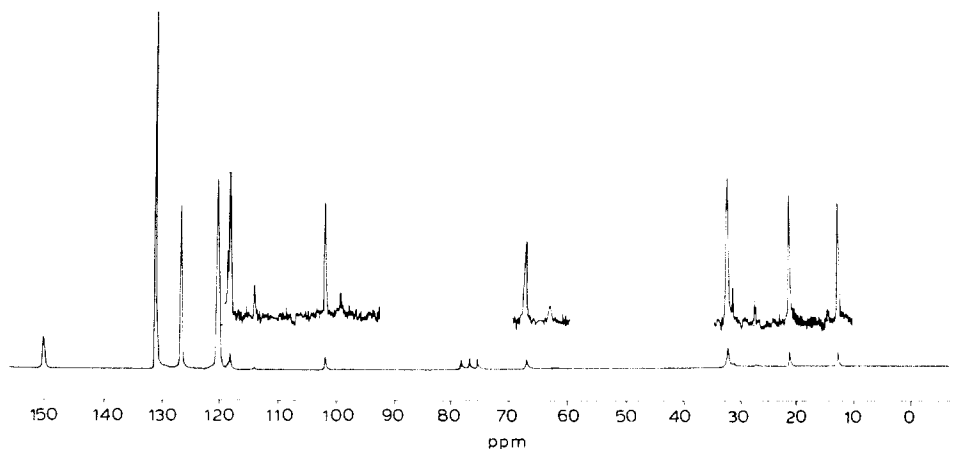


Fig. 6.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

TABELLE 4

$\delta(\text{C}^i)$  DER  $\eta^3\text{-anti}$  UND  $\eta^3\text{-syn-FORM}$  VON  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  ( $\delta$  in ppm, Messtemperatur  $25^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ )

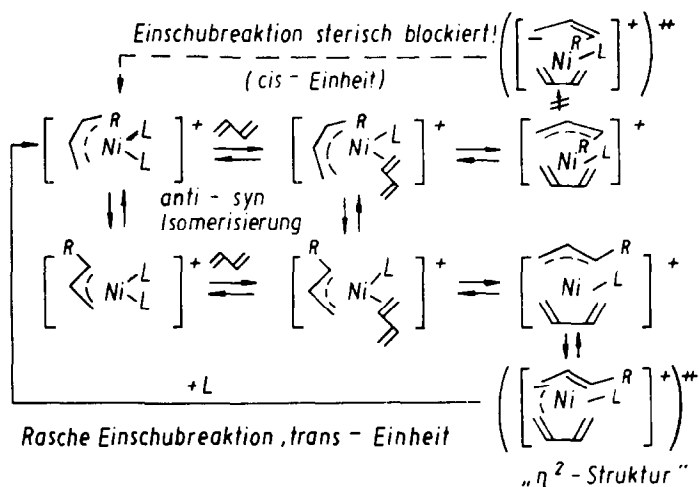
$\text{C}_7\text{H}_{13}$	$\text{C}^i$	$\delta(\text{C}^i)$	$\text{C}^{i'}$	$\delta(\text{C}^{i'})$	$\text{C}_7\text{H}_{13}$
	7	13.5	7'	13.5	
	6	22.0	6'	22.0	
	5	31.5	5'	32.4	
	4	27.8	4'	32.6	
	3	99.0	3'	101.7	
	2	114.0	2'	118.1	
	1	62.9	1'	67.1	

Somit lassen sich bei den kationischen Arylphosphit-Komplexen  $[3\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die *anti*- und die *syn*-Struktur der  $\eta^3$ -koordinierten, am  $\text{C}^3$ -Atom substituierten Allylgruppe unterscheiden, da beide Formen unabhängig von der Länge des Restes R charakteristische AB-Spektren liefern.

#### Zum Ablauf der Reaktion des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$ mit Butadien und zum Mechanismus der Katalyse der 1,4-*trans*-Polymerisation

Aus den vorliegenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergeben sich für den Ablauf der Reaktion des  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  mit Butadien die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Der Triphenylphosphit-Komplex  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  reagiert mit Butadien nach dem Allyleinschubmechanismus unter Bildung eines am  $\text{C}^3$ -Atom substituierten Allyl-Komplexes in der *anti*-Struktur. Das gilt auch für die anderen beiden Arylphosphit-Komplexe  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OThym})_3)_2]\text{PF}_6$ , wobei die Reaktivität parallel zur katalytischen Aktivität mit wachsender Raumerfüllung des Arylphosphit-Liganden zunimmt.
2. Die *anti*-Form des substituierten Allyl-Komplexes  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  geht in die thermodynamisch stabilere *syn*-Form über. Diese *anti-syn*-Isomerisierung ist unter den Bedingungen einer ausreagierten Lösung mit verschwindend geringer Butadienkonzentration offenbar eine relativ langsame Reaktion.
3. Die *syn*-Form, obgleich thermodynamisch stabiler als die *anti*-Form, ist wesentlich reaktiver und reagiert fortlaufend so rasch mit Butadien unter Einschub und Bildung der *anti*-Struktur, dass in Gegenwart von unumgesetzten Butadien nur die *anti*-Form nicht aber die *syn*-Form spektroskopisch nachweisbar ist.
4. Die bevorzugte Abreaktion der *syn*-Form des substituierten Allyl-Komplexes  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{PF}_6$  unter Butadien-Einschub steht in Übereinstimmung mit der hohen *trans*-Selektivität dieses Katalysators und legt die Annahme nahe, dass in



SCHEMA 4. Mechanismus der 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens.

diesem Fall die *anti-syn*-Isomerisierung den geschwindigkeitsbestimmende Schritt im katalytischen Zyklus für die 1,4-*trans*-Polymerisation darstellt.

Der aus diesen Befunden folgende Reaktionsmechanismus für die Katalyse der *trans*-Polymerisation des Butadiens ist schematisch in Schema 4 wiedergegeben [23].

Um die grössere Reaktivität der thermodynamisch stabileren *syn*-Form zu erklären, muss man für die Einschubreaktion einen im Vergleich zum COSSEE-Mechanismus leichter erreichbaren Übergangszustand annehmen, der für die *anti*-Form energetisch praktisch nicht zugänglich ist. Eine plausible Möglichkeit ist die Ausbildung der C–C-Bindung in einem Übergangszustand mit einer  $\eta^2$ -gebundenen Allylgruppe. Wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, kann dieser Übergangszustand für die *syn*-Form ohne weiteres, für die *anti*-Form dagegen infolge sterischer Hinderung nicht ausgebildet werden, so dass die unterschiedliche Reaktivität verständlich wird. Die grössere Reaktivität der thermodynamisch stabileren *syn*-Form ist mit dem COSSEE-Mechanismus nicht zu erklären, weil die Einschubreaktion über die  $\eta^1$ -Struktur der Allylgruppe für die *syn*- und *anti*-Struktur zu einem energetisch praktisch identischen Übergangszustand führen sollte, und dann die weniger stabile *anti*-Form reaktiver sein muss.

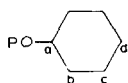
### Experimentelles

Die Darstellung der Allylnickel(II)-Komplexe und die Präparation der NMR-Proben erfolgten unter reinstem Argon mit der von Herzog und Mitarbeiter beschriebenen Arbeitstechnik [24].

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer HX 90 R der Firma Bruker im FT-Betrieb für  $^1\text{H}$  bei 90 MHz, für  $^{13}\text{C}$  bei 22.635 MHz und für  $^{31}\text{P}$  bei 36.43 MHz unter  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{31}\text{P}$  {H} Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standards wurden bei  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren HMDS (0.06 bzw. 1.91 ppm) und bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern (0 ppm) oder das  $\text{PF}_6^-$ -Anion ( $\delta(\text{PF}_6^-) - 144.2$  ppm [25]) der Komplexe verwendet. In allen Fällen diente das deuterierte Lösungsmittel als interner Lock.

#### $[3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni(P(OPh)}_3)_2]\text{PF}_6$

Zu 13.0 g (10 mmol)  $\text{Ni(P(OPh)}_3)_4$ , gelöst in 150 ml THF, gibt man 1.62 g (12 mmol) Crotylbromid, kocht anschliessend 1 h am Rückfluss, und tropft die rote Reaktionslösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur in eine eisgekühlte, gut gerührte Lösung von 8 g (50 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 700 ml luftfreiem Wasser. Es bildet sich ein orangefarbener, öliges Niederschlag, der nach Dekantieren der überstehenden Lösung im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet wird. Man versetzt das trockene, erstarrte Rohprodukt mit 50 ml Ether, filtriert über eine G3-Fritte und wäscht mit 50 ml Ether. Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform, filtriert über eine G4-Fritte und fällt erneut durch Zugabe von 150 ml Ether. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit 50 ml Ether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man die analysenreine, gelbe kristalline Verbindung.



Ausbeute: 5.7 g (64% der Theorie).  $T$  135–137°C (Zers.). Elementaranalyse. Gef.:

C, 54.08; H, 4.86; Ni, 6.68.  $C_{40}H_{37}F_6NiO_6P_3$  ber.: C, 54.63; H, 4.24; Ni, 6.68%. IR:  $\nu(PF_6)$  560 und  $840\text{ cm}^{-1}$ . NMR:  $\delta(^{13}C)$ : Crotylgruppe. 66.2 ( $C^1$ ), 118.9 ( $C^2$ ), 97.5 ( $C^3$ ), 18.3 ( $C^4$ ), 149.9 (a), 120.1 (b), 130.5 (c), 126.2 (d).

$[3-n-C_4H_9C_3H_4Ni(P(OPh)_3)_2]PF_6$

13.0 g (10 mmol)  $Ni(P(OPh)_3)_4$  werden mit 2.0 g (12 mmol) einer Mischung aus 1-Bromhept-2-en und 3-Bromhept-1-en in THF in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Nach der Fällung mit der wässrigen  $NH_4PF_6$ -Lösung wird der orangefarbene Niederschlag im Vakuum getrocknet, anschließend mit 50 ml Ether versetzt, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht, aus der nach ca. 15 min Schütteln der Komplex in gelborangefarbenen Kristallen ausfällt. Diese werden abfiltriert und mit 50 ml kaltem Ether gewaschen. Zur Reinigung wird in wenig Chloroform gelöst, über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat mit 150 ml Ether versetzt und 4 h geschüttelt. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag die Verbindung analysenrein in Form orangefarbener Kristalle vor.

Ausbeute: 5.5 g (60% der Theorie).  $T$  116–119°C (Zers.). Elementaranalyse. Gef.: C, 57.20; H, 4.59; Ni, 6.40; P, 9.58.  $C_{43}H_{43}F_6NiO_6P_3$  ber.: C, 56.03; H, 4.67; Ni, 6.41; P, 10.10%. IR:  $\nu(PF_6)$  565 und  $860\text{ cm}^{-1}$ .

## Literatur

- 1 L. Porri, in F. Ciardelly und P. Giusti (Hrsg.), IUPAC, Structural Order in Polymers, Pergamon Press, Oxford, New York, 1981 S. 51.
- 2 B.A. Dolgoplosk, Sov. Sci. Rev. Sect. B 2, (1980) 203.
- 3 R. Warin, M. Julemont und P. Teyssie, J. Organomet. Chem., 185 (1980) 413.
- 4 M.I. Lobach, V.A. Kormer, I.Y. Tserteli, G.P. Kondratenkov, B.D. Babitskii und V.I. Klepikova, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 9 (1971) 71.
- 5 V.A. Kormer und M.I. Lobach, J. Polym. Sci. B, 10 (1972) 177.
- 6 V.I. Klepikova, G.P. Kondratenkov, V.A. Kormer, M.I. Lobach und L.A. Churlyayeva, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 11 (1973) 193.
- 7 R. Warin, P. Teyssie, P. Bourdauducq und F. Dawans, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 11 (1973) 177.
- 8 J.M. Thomassin, E. Wackiers, R. Warin und P. Teyssie, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13 (1975) 1147.
- 9 P. Cossee, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 85 (1966) 1151.
- 10 N.N. Druz, A.V. Zak, M.I. Lobach, V.A. Vasiliev und V.A. Kormer, Eur. Polym. J., 14 (1978) 21.
- 11 R. Taube und U. Schmidt, Z. Chem., 17 (1977) 349.
- 12 R. Taube und J.-P. Gehrke, Z. Chem., 23 (1983) 438.
- 13 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, J. Prakt. Chem., 326 (1984) 1.
- 14 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, J. Organomet. Chem., 292 (1985) 289.
- 15 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 16 P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, Academic Press, New York und London, 1974.
- 17 P.W.N.M. van Leeuwen und A.P. Praat, J. Organomet. Chem., 21 (1969) 501.
- 18 C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 6777, 6785.
- 19 K. Vrieze, in L.M. Jackmann und F.A. Cotton (Hrsg.), Fluxional Allyl Complexes in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975, S. 441.
- 20 H. Lehmkuhl, A. Ruffinska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem., (1981) 317.
- 21 R. Benn und H. Günther, Angew. Chem., 95 (1983) 381.
- 22 A. Döhning, P.W. Jolly, R. Mynott, K.P. Schick und G. Wilke, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1198.
- 23 R. Taube, unveröffentlicht.
- 24 S. Herzog und J. Dehnert, Z. Chem., 4 (1964) 1; S. Herzog, J. Dehnert und K. Lühder, in H.B. Jonassen und A. Weissberger (Hrsg.), Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VII, New York, 1968, S. 119–149.
- 25 E. Fluck, Chem. Ztg., 96 (1972) 517.