

KOMPLEXKATALYSE

XXIV *. ÜBER DIE KATALYSE DER 1,4-POLYMERISATION DES BUTADIENS DURCH KATIONISCHE η^3 -ALLYL-BIS(LIGAND)NICKEL(II)-KOMPLEXE IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN ELEKTRONISCHEN EIGENSCHAFTEN DER LIGANDEN **

RUDOLF TAUBE, JÖRG-PETER GEHRKE und UDO SCHMIDT

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

(Received November 19th, 1984)

Summary

η^3 -Allylbis(ligand)nickel(II) hexafluorophosphates, $[C_3H_5NiL_2]PF_6$, form a new class of structurally defined complex catalysts for the stereospecific 1,4-polymerization of butadiene, which enables the course of this reaction to be directed catalytically with respect to the steric and electronic properties of the ligands. The complexes with $L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3, CH_3CN, (CH_3)_3CNC$ and $\frac{1}{2} COD$ (= cycloocta-1,5-diene) were synthesized and characterized by elemental analysis and ^{13}C NMR spectroscopy. Catalytic activity and *cis*-selectivity were found to increase substantially with decreasing strength of the metal–ligand bond in the order $(CH_3)_3CNC < PPh_3 < CH_3CN < AsPh_3 < COD < SbPh_3$. The triphenylstibine complex $[C_3H_5Ni(SbPh_3)_2]PF_6$ represents a novel highly active *cis*-catalyst.

Zusammenfassung

η^3 -Allyl-bis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ bilden eine neue Klasse von strukturell definierten Komplexkatalysatoren für die stereospezifische 1,4-Polymerisation des Butadiens und ermöglichen diese Reaktion in Abhängigkeit von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden katalytisch zu steuern. Es wurden die Komplexe mit $L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3, CH_3CN, (CH_3)_3CNC$ und $\frac{1}{2} COD$ (= Cycloocta-1,5-dien) synthetisiert und durch Elementaranalyse und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die katalytische Aktivität und *cis*-Selektivität steigt wesentlich mit abnehmender Stärke der

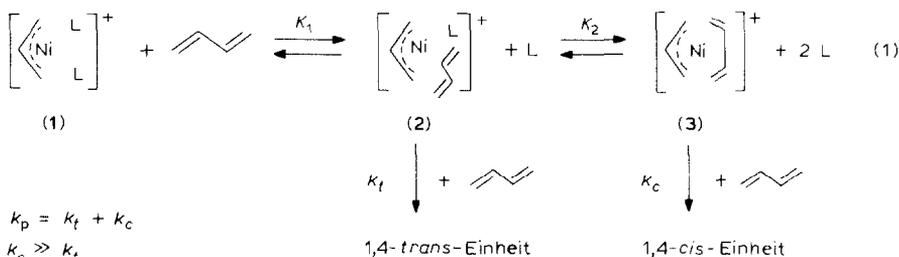
* Mitteilung XXIII vgl. Ref. 16.

** Prof. Dr. O.A. Reutov zum 65. Geburtstag gewidmet.

Metall-Ligand-Bindung in der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{CNC} < \text{PPh}_3 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{AsPh}_3 < \text{COD} < \text{SbPh}_3$. Der Triphenylstibin-Komplex $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ist ein neuer hochaktiver *cis*-Katalysator.

Einführung

Wie wir erstmalig gezeigt haben, können kationische Allyl-bis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ mit einer von der Struktur des Liganden L abhängigen Aktivität und Selektivität die 1,4-Polymerisation des Butadiens katalysieren [1]. Für den Einfluss der Liganden auf die katalytische Wirkung ist das nachstehende Substitutionsgleichgewicht (1) von wesentlicher Bedeutung [2–5]:



Demgemäss reagiert der Bis(ligand)-Komplex **1**, der als Präkatalysator aufzufassen ist, mit Butadien gleichgewichtsmässig unter Ligandsubstitution zu einem Monoligand-Komplex **2** und dem ligandfreien Komplex **3**, die die eigentlichen Katalysatorkomplexe darstellen. Durch Butadieneinschub in die Allyl-Nickel-Bindung liefert **2** mit einer Geschwindigkeitskonstante k_t 1,4-*trans*- und **3** mit einer Geschwindigkeitskonstante k_c 1,4-*cis*-Polybutadien-Einheiten. Als Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum resultiert $k_p = k_t + k_c$. Dementsprechend hängt die katalytische Aktivität und Selektivität von der Konzentration der beiden Katalysatorkomplexe **2** und **3**, gegeben durch die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 (thermodynamischer Faktor), und ihrer Reaktivität gemäss den Geschwindigkeitskonstanten k_t und k_c (kinetischer Faktor) ab. Nimmt man an, dass unter den Reaktionsbedingungen die Konzentration von **3** entsprechend den Regeln für die Komplexstabilitäten stets wesentlich kleiner als die Konzentration von **2**, aber **3** gemäss $k_c \gg k_t$ sehr viel reaktiver als **2** ist, dann erhöht sich mit zunehmender Verdrängbarkeit, d.h. abnehmender Bindungsstärke der Liganden, die katalytische Aktivität und die *cis*-Selektivität.

Die Stärke der koordinativen Bindung der Liganden in **1** hängt von der elektronischen Wechselwirkung mit dem Allylnickel-Fragment ab und kann durch sterische Hinderung zwischen den Liganden vermindert werden. Für Phosphor(III)-Liganden hat Tolman als Mass der effektiven Donatorstärke die Grösse der Schwingungsfrequenz $\nu(\text{CO})(A_1)$ im $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplex und zur Charakterisierung der Raumerfüllung den Begrenzungskegelwinkel θ eingeführt [7]. Eine Abhängigkeit der Komplexstabilität von beiden Faktoren ist nachgewiesen [8]. Nach unseren Untersuchungen an Phosphitkomplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ [3–6] sind Alkylphosphite in **1** so fest gebunden, dass bei Temperaturen unter 50°C die Konzentration der Katalysatorkomplexe **2** und **3** für eine Katalyse der Butadienpolymerisation nicht ausreicht. Dagegen werden Arylphosphite offenbar im wesentlichen infolge ihrer

geringeren Donatorstärke leichter substituiert, und es resultiert bereits bei Zimmer-temperatur eine beträchtliche katalytische Aktivität. Ausgehend vom Triphenylphosphit steigt die Aktivität mit wachsender Raumerfüllung des Arylphosphites unter gleichzeitiger Erhöhung der *cis*-Selektivität entsprechend einer durch sterische Hinderung bedingten Verschiebung des Gleichgewichtes (1) nach rechts sehr wesentlich an. In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse einer Haftatomvariation im Liganden, d.h. über den Einfluss der elektronischen Struktur und Bindung des Liganden auf die katalytische Wirkung von **1** berichtet.

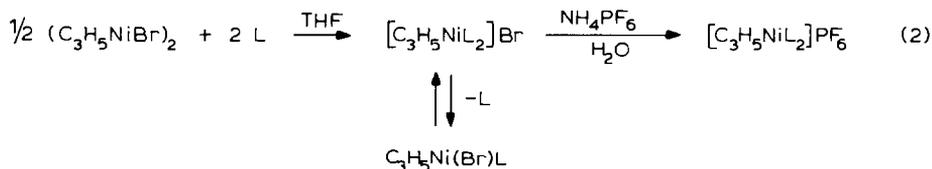
Folgende Bis(ligand)-Komplexe **1a–1f** wurden hergestellt und unter Standardbedingungen auf ihre katalytische Wirkung gegenüber Butadien getestet: $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1a**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{AsPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1b**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1c**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1d**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (**1e**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$ (**1f**).

Erste Angaben zur Darstellung und katalytischen Aktivität und Selektivität von **1f** wurden bereits mitgeteilt [1].

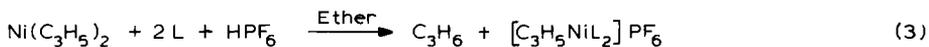
Darstellung und Charakterisierung der η^3 -Allyl-bis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate

Die Darstellung der $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -Komplexe **1a–1f** erfolgte in Analogie zu den Phosphit-Komplexen [3,5,6] ausgehend vom Allylnickelbromid (Methode A) oder Bis(η^3 -allyl)nickel(II) (Methode B), vgl. Tab. 1, gemäss Reaktionsgleichung (2) bzw. (3):

Methode A



Methode B



Eine Darstellung von **1a** ist erstmalig von Castro und Neibecker beschrieben worden [9], die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Allyloxy-tris(dimethylamino)-phosphonium-hexafluorophosphat in Gegenwart von PPh_3 in CH_3CN umsetzten. Für **1f** wurde kürzlich die Darstellung durch Reaktion von Bis(allylnickelhalogeniden) mit TIPF_6 in THF unter Zusatz von COD im Überschuss erwähnt [10].

Die von uns eingeführte Darstellungsmethode A ist besonders einfach, setzt jedoch eine hinreichende Stabilität des Bis(ligand)-Komplexes voraus, damit das Bromidion gemäss Gl. 2 genügend verdrängt und bei Zugabe der wässrigen NH_4PF_6 -Lösung keine Zersetzung eintritt. Methode B ist dagegen universell anwendbar, die Hexafluorophosphorsäure kann als 75%ige wässrige Lösung eingesetzt werden.

Die Komplexe **1a**, **1b**, **1c** und **1e** sind an der Luft beständig, während sich **1d** und **1f** bereits nach kurzer Zeit unter Grünfärbung zersetzen. In Lösung reagieren alle

Verbindungen ausser **1a** bei Luftzutritt mehr oder weniger rasch unter Zersetzung, erkenntlich an einer Ent- bzw. Grünfärbung.

Die Lösungen zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration der Komplexe eine rotorange bis gelbe Farbe. **1a** löst sich mässig in CH_3CN und ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 nur wenig löslich. Die anderen Komplexe lösen sich gut in CH_2Cl_2 und Aceton, weniger gut in CHCl_3 , THF und Dioxan und sind unlöslich in Ether, Benzen, Toluol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. **1f** ist auch in THF und Dioxan schwer- bzw. unlöslich.

Zur Reinigung wurden die Komplexe wiederholt aus den konzentrierten Lösungen in CH_2Cl_2 bzw. THF mit Ether ausgefällt. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, gasvolumetrische Propenbestimmung nach Protolyse in wässriger alkalischer Kaliumcyanidlösung, vgl. Tab. 1, sowie IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch.

Im IR-Spektrum werden neben den Ligandbanden jeweils zwei Absorptionen zwischen 555–565 und 855–865 cm^{-1} gefunden, die für das nichtkoordinierte PF_6^- -Anion charakteristisch sind [11]. Tabelle 2 zeigt die chemische Verschiebung $\delta(\text{C}(i))$ der ^{13}C -NMR-Signale der Allylkohlenstoffatome C(1,3) und C(2) in Abhängigkeit von den Tolman'schen Ligandparametern Θ und $\nu(\text{CO})(A_1)$ bzw. $\Delta\nu$. Für AsPh_3 und SbPh_3 wurde Θ nach den Angaben von Tolman abgeschätzt und $\nu(\text{CO})(A_1)$ unter Voraussetzung einer linearen Korrelation mit den von Bodner et al. [12] angegebenen Werten für die chemische Verschiebung der Carbonyl-C-Atome $\delta(\text{CO})$ des $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexes ermittelt. Für $(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$ wurde die für $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{-CNCH}_3$ publizierte $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von 2073 cm^{-1} [13] zugrundegelegt.

Das Auftreten von zwei Signalen für die Allylkohlenstoffatome beweist für alle Komplexe die η^3 -Struktur der Allylgruppe, entsprechend einer quasiplanaren vierzähligen Koordination des Nickel(II). Die chemische Verschiebung der Al-

TABELLE 1

DARSTELLUNGSMETHODE (Ansatzgrösse 10 mmol), AUSBEUTE, ZERSETZUNGSTEMPERATUR, LÖSUNGSMITTEL ZUR UMKRISTALLISATION UND ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSE UND DER GASVOLUMETRISCHEN PROPENBESTIMMUNG NACH PROTOLYSE FÜR DIE $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -KOMPLEXE **1a–1f** (E = P, As, Sb bzw. N)

Verbindung	Darstellungsmethode (Ausbeute (% d. Th.))	Kristallfarbe	Zers. Temp. (°C) (Lösungsmittel)	(Gef. (ber.) (%))				C_3H_6 -Best. (mol/Ni)
				Ni	E	C	H	
1a	A (30) B (35)	gelb	190 (CH_3CN /Ether)	8.04 (7.64)	11.86 (12.01)	60.98 (60.88)	5.53 (5.33)	1.05
1b	A (15) B (52)	gelborange	180 (CH_2Cl_2 /Ether)	6.98 (6.88)	17.45 (17.50)	53.24 (54.60)	4.32 (4.21)	1.05
1c	B (49)	ocker	188–192 (CH_2Cl_2 /Ether)	6.25 (6.20)	25.90 (25.65)	50.71 (49.21)	3.51 (3.68)	0.97
1d	B (30)	ockergelb	52–55 (THF/Ether)	18.20 (18.04)	8.69 (8.56)	25.25 (25.68)	3.48 (3.36)	0.90
1e	B (70)	hellgelb	143–146 (THF/Ether)	14.27 (14.35)	6.97 (6.81)	38.21 (37.95)	5.08 (5.59)	1.05
1f	B (55)	orange	142–147 (CH_2Cl_2 /–78°C) oder CH_2Cl_2 /Ether)	16.54 (16.63)	8.54 (8.78)	– –	– –	1.10

TABELLE 2

TOLMAN'SCHE LIGANDPARAMETER Θ UND $\nu(\text{CO})(A_1)$ BZW. $\Delta\nu$ [7] UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNG $\delta(C(i))$ (ppm) DER SIGNALE FÜR DIE ALLYLKOHLENSTOFFATOME C(1,3) UND C(2) IM ^{13}C -NMR-SPEKTRUM DER $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ PF_6^- -KOMPLEXE MIT $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ UND $\text{P}(\text{OEt})_3$ NACH [3] UND **1a–1f** BEZOGEN AUF TMS

Verbindung	L	Θ (°)	$\nu(\text{CO})(A_1)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\delta\text{C}(1,3)$	$\delta\text{C}(2)$
–	$\text{P}(\text{OPh})_3$	128	2085	29	73.4	121.5
–	$\text{P}(\text{OEt})_3$	109	2076	20	70.3	117.7
1a	PPh_3	145	2069	13	69.3	114.1
1b	AsPh_3	141 ^a	2071 ^a	15	70.9	116.4
1c	SbPh_3	133 ^a	2067 ^a	11	66.0	111.5
1d	CH_3CN	–	–	–	61.3	115.4
1e	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	–	2073 ^a	17	69.6	117.1
1f	COD	–	–	–	75.1	125.3

^a Vgl. Text.

lylkohlenstoffatome hängt offensichtlich von der effektiven Donatorstärke der Liganden L ab. Nimmt man in Analogie zu den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexen von Bodner et al. [12] bei den $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ -Komplexen eine Korrelation der chemischen Verschiebung für das mittelständige Allylkohlenstoffatom C(2) mit der effektiven Donatorstärke des Liganden L in der Weise an, dass eine steigende Elektronenübertragung auf das Nickel durch eine Hochfeldverschiebung von $\delta(\text{C}(2))$ angezeigt wird, dann resultiert die folgende Reihe (Gl. 4) zunehmender Donatorwirkung:

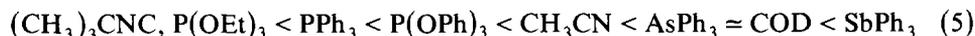


Diese steht in Einklang mit den in Tab. 2 angeführten Tolman'schen Ligandparametern $\nu(\text{CO})(A_1)$ bzw. $\Delta\nu$ und anderen experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen [7,12,14].

Katalytische Eigenschaften der η^3 -Allyl-bis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate für die stereospezifische Butadienpolymerisation

Zur Ermittlung der katalytischen Wirkung wurden die Komplexe **1a–1f** in Benzen und Toluol unter Standardbedingungen bei Temperaturen bis zu 50°C mit Butadien umgesetzt. Die in Benzen und Toluol unlöslichen Komplexe lösen sich bei Zugabe des Butadiens innerhalb von 5–10 min mit gelber Farbe vollständig auf. Nach Beendigung der Reaktion lagen mehr oder weniger viskose, klare, gelbe Lösungen ohne Anzeichen einer Zersetzung vor.

Tabelle 3 zeigt die Reaktionsbedingungen, die erzielten Polybutadienausbeuten, die Umsatzzahl in mol Butadien/mmol Nickel und Stunde und die Mikrostruktur des Polymeren. Zum Vergleich werden die Ergebnisse für den $\text{P}(\text{OEt})_3$ - und $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Komplex nach [3] mit angeführt. Wie daraus hervorgeht, steigt die katalytische Aktivität in der Reihe der Komplexe in Abhängigkeit vom Liganden L wie folgt stark an:



Während der Isonitril- und der $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Komplex bei 50°C innerhalb von 12 h

TABELLE 3

KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DER $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ -KOMPLEXE MIT $L = P(OPh)_3, P(OEt)_3$ NACH [3] UND **1a–1f** IN BENZEN UNTER STANDARDBEDINGUNGEN ($[Ni] = 2.5 \times 10^{-3} M, [C_4H_6]_0 = 2 M, Ni/C_4H_6 = 1/800$ in 50 ml Lösungsmittel) UND MIKROSTRUKTUR DES POLYMEREN (%) 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*- UND 1,2-POLYBUTADIEN

Verbindung	L	T (°C)	t (h)	A ^a	U ^b	<i>cis</i>	<i>trans</i>	1,2-
–	P(OPh) ₃	25	12	68	0.05	5	94	1
		50	3	58	0.2	4	96	0
–	P(OEt) ₃	50	12	–	–	–	–	–
		50	12	13	0.01	3	90	7
1a	PPh ₃	25	3	96	0.3	73	25	2
		50	1	98	1	74	24	2
1b	AsPh ₃	0	1	90	1	88	9	3
		25	0.1	97	10	85	11	4
1c	SbPh ₃	25	6	20	0.03	75	23	2
		50	3	65	0.2	71	28	1
1d	CH ₃ CN	25	12	–	–	–	–	–
		25	1.5	83	0.4	85	13	2
1e	(CH ₃) ₃ CNC	50	0.5	70	1	79	20	1
		50	0.5	70	1	79	20	1
1f	COD	25	1.5	83	0.4	85	13	2
		50	0.5	70	1	79	20	1

^a A = Ausbeute an Polybutadien (%). ^b U = Umsatzzahl in mol C₄H₆/mmol Ni h.

praktisch keine katalytische Wirkung zeigen, ist der SbPh₃-Komplex noch bei 0°C sehr aktiv und liefert innerhalb einer Stunde fast vollständigen Umsatz.

Für die *cis*-Selektivität ergibt sich die folgende Ligandabhängigkeit:



mit einem Anstieg des *cis*-Gehaltes von 3% beim PPh₃-Komplex auf ca. 85% beim COD- und SbPh₃-Komplex. Sieht man vom CH₃CN-Komplex ab, der in der katalytischen Aktivität dem P(OPh)₃-Komplex, einem typischen *trans*-Katalysator, in der *cis*-Selektivität aber dem um eine Grössenordnung aktiveren AsPh₃-Komplex entspricht, so ist, in Übereinstimmung mit der einleitend dargelegten Struktur-Wirkungsbeziehung gemäss Reaktionsschema (1), ein gemeinsamer Anstieg von katalytischer Aktivität und *cis*-Selektivität festzustellen.

Die wesentliche Bedeutung der gleichgewichtsmässigen Ligandsubstitution durch Butadien entsprechend Gl. 1 für die katalytische Aktivität und Selektivität lässt sich durch Ligandzusatz nachweisen. Zum Beispiel erniedrigt sich beim SbPh₃-Komplex bei Zugabe von 10 Äquivalenten SbPh₃ für 25°C die Polymerausbeute von 97% in 0.1 h auf 64% in 1 h, entsprechend einer Umsatzzahl von 0.5 mol C₄H₆/mmol Ni h, und die Selektivität verändert sich zu 78% *cis*-, 18% *trans*- und 4% 1,2-Polybutadien. Andererseits führt eine Verminderung der Katalysatorkonzentration ($[Ni] 2 \times 10^{-4} M, [C_4H_6]_0 2 M, Ni/C_4H_6 = 1/10^4$) bei 25°C zu einer Erhöhung der *cis*-Selektivität auf 91% *cis*-, 8% *trans*-, und 1% 1,2-Polybutadien. Mit 100 Äquivalenten SbPh₃ wird unter Standardbedingungen die katalytische Wirkung vollständig unterdrückt. Ein vergleichbarer Effekt resultiert beim Übergang zu einem koordinationsfähigen Lösungsmittel, das als Konkurrenzligand gegenüber Butadien fungieren kann. So vermindert sich beispielsweise beim AsPh₃-Komplex in THF die Polybutadienausbeute (A) und die *cis*-Selektivität wie folgt:

T (°C)	t (h)	A (%)	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	% 1,2-
25	3	60	23	68	9
50	1	63	33	60	7

Unter den gleichen Bedingungen beträgt die Ausbeute in Benzen, vgl. Tab. 3, über 95% und die *cis*-Selektivität über 70%.

Diskussion

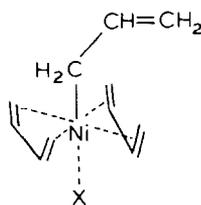
Die katalytische Aktivität und Selektivität der Komplexe **1a–1f** für die stereospezifische Butadienpolymerisation werden offensichtlich durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden in der Weise bestimmt, dass mit leichterer Verdrängbarkeit durch Butadien, d.h. abnehmender Stärke der koordinativen Bindung, entsprechend Reaktionsschema (1) in der Regel eine höhere Aktivität und *cis*-Selektivität resultiert. Dabei ist eine Abhängigkeit von der effektiven Donatorwirkung der Liganden oder der Raumerfüllung nicht erkennbar, denn der Ligand mit der grössten Donatorwirkung SbPh_3 bewirkt die höchste und der räumlich anspruchsvollste Ligand PPh_3 die geringste Aktivität. Die in der Reihe $\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{SbPh}_3$ unabhängig von der Donatorwirkung stark abfallende Stabilität der koordinativen Bindung in Übergangsmetallkomplexen ist eine bekannte, durch zahlreiche experimentelle Befunde belegte Tatsache [7,15]. Nach der einfachen LCAO-MO-Theorie kann eine mit der Donatorwirkung, korrelierende Stärke der koordinativen Bindung nur bei vergleichbaren Überlappungsverhältnissen der beteiligten Valenzorbitale erwartet werden. Wenn dieses, wie bei den Komplexen **1a–1f**, infolge Variation des Haftatoms bzw. der Struktur des Liganden nicht ausreichend gewährleistet ist, können sich Bindungsstärke und Donatorwirkung auch unabhängig voneinander ändern.

Für die η^3 -Allylbromomonoligand-Komplexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{L}]$ mit $\text{L} = \text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{OThym})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}-2-t\text{-BuPh})_3$, $\text{P}(\text{O}-2\text{-Biph})_3$, AsPh_3 , SbPh_3 haben wir massenspektroskopisch über die relative Intensität des Molpeaks die abnehmende Festigkeit der koordinativen Bindung des Liganden L in der angegebenen Reihenfolge nachweisen können [16], die mit dem Anstieg der kataly-

TABELLE 4

STRUKTURELL DEFINIERTE ALLYLNICKEL(II)-KOMPLEXKATALYSATOREN HOHER *cis*-SELEKTIVITÄT

Komplex	<i>cis</i> -Selektivität (%) (Lösungsmittel)	Aktivität	Lit.
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2$ X = Cl	92, 89 (Benzen)	niedrig	17, 18
2,4-(NO_2) ₂ $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$	93 (Toluen)	niedrig	19
CCl_3COO	95 (Heptan)	mittel	20
CF_3COO	97 (Hexan)	hoch	20
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{AlBr}_4$	84 (Benzen)	niedrig	18
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$	86 (Benzen)	hoch	diese Arbeit
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6$	88 (Benzen)	sehr hoch	diese Arbeit



(4)

Fig. 1. Hypothetischer η^1 -Allyl-bis(η^4 -butadien)nickel(II)-Komplex **4** als hochreaktive Zwischenstufe für eine schnelle Einschubreaktion des Butadiens nach dem Cossee-Mechanismus [21]. Struktur analoge stabile Komplexe sind vom Rhodium(I) [22] und Iridium(I) [23] bekannt und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

tischen Aktivität und *cis*-Selektivität bei den $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ -Komplexen, vgl. Gl. 5 und 6, weitgehend übereinstimmt.

Mit dem SbPh_3 -Komplex **1c** wurde ein neuer definierter Komplexkatalysator hoher Aktivität und *cis*-Selektivität gefunden. Zum Vergleich sind in Tab. 4 die zur Zeit bekannten strukturell definierten Allylnickelkomplexkatalysatoren hoher *cis*-Selektivität (> 85%) zusammengefasst. Entsprechend der von uns formulierten allgemeinen Struktur-Wirkungsbeziehung für die allylnickelkomplexkatalysierte 1,4-Polymerisation des Butadiens [1] ist die Bildung des η^3 -Allyl- η^4 -Butadien-Komplexes **3** gemäss Reaktionsschema (1) eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe *cis*-Selektivität. **1f** mit η^2, η^2 -koordiniertem COD kann als stabiler Modellkomplex für den offenbar sehr reaktiven Komplex **3** angesehen werden. **3** reagiert vermutlich über einen η^1 -Allyl-bis(η^4 -butadien)-Komplex **4**, vgl. die in Fig. 1 angegebene Strukturformel, nach dem Cossee-Mechanismus [21] sehr rasch unter Butadieneinschub und Ausbildung einer *anti*-Crotylstruktur. Auf diese Weise könnte die Kettenverlängerung so lange unter Bildung von *cis*- C_4 -Einheiten erfolgen, bis durch eine *anti-syn*-Isomerisierung wieder die thermodynamisch stabilere und daher weniger reaktive *syn*-Crotylform gebildet wird. In dieser Form liegt die Hauptmenge des Katalysators als **1** in der Lösung vor. Aus der *syn*-Form entsteht durch Butadieneinschub dann zunächst erst immer eine *trans*- C_4 -Einheit, so dass auf diese Weise auch ein entsprechender *trans*-Anteil gebildet werden kann.

Als wesentliche Voraussetzung für eine hohe *cis*-Selektivität ergibt sich danach ausser einer ausreichenden Konzentration von **3** noch eine geringe *anti-syn*-Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die Bildung von **3** wird offenbar durch ein relativ hartes mobiles Anion bzw. verdrängbare Liganden wie in **1c** und **1f** begünstigt. Die Anionen- und Ligandabhängigkeit der *anti-syn*-Isomerisierungsgeschwindigkeit ist dagegen noch weitgehend ungeklärt. Möglicherweise resultiert die trotz geringer Aktivität relativ hohe *cis*-Selektivität von **1d** aus einer entsprechend niedrigen Konzentration von **3** in Kombination mit einer sehr geringen *anti-syn*-Isomerisierungsgeschwindigkeit. Für den *trans*-Katalysator $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{O}Ph)_3)_2]\text{PF}_6$ haben wir den Butadieneinschub unter Ausbildung einer *anti*-Crotylstruktur und die anschliessende *anti-syn*-Isomerisierung ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen [24]. Darüber und über die mechanistischen Konsequenzen für die 1,4-Polymerisation des Butadiens wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Die Darstellung der Allylkomplexe **1a–1f** und von $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ [25] und $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ [26] erfolgte unter reinstem Argon mit der von Herzog et al. [27] beschriebenen Arbeitstechnik. Zur Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und Messungen sowie der Polymerisationsversuche vgl. [3]. Die quantitative Bestimmung von As und Sb erfolgte iodometrisch nach Aufschluss in konzentrierter Schwefelsäure mit KMnO_4 [28,29].

Darstellungsvorschriften

η^3 -Allyl-bis(triphenylphosphin)nickel(II)-hexafluorophosphat (**1a**)

Methode A. 1.8 g $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ (5 mmol) werden unter Argon in 75 ml THF gelöst und rasch mit einer Lösung von 5.8 g PPh_3 (22 mmol) in 75 ml THF versetzt. Dabei verändert sich die Lösungsfarbe von tiefrot nach orangerot. Unter gelegentlichem Umschütteln lässt man 15 min stehen und tropft dann die Reaktionslösung unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 8 g NH_4PF_6 (50 mmol) in 700 ml entlüfteten Wasser. Der sich an der Kolbenwand abscheidende orangefarbene, klebrige Niederschlag wird nach Dekantieren der überstehenden Lösung im Vakuum über $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ oder P_2O_5 getrocknet, anschliessend mit ca. 50 ml Ether auf eine G3-Fritte überführt und mit weiteren 50 ml Ether gewaschen. Zur Reinigung löst man in ca. 150 ml Acetonitril und fällt durch Zugabe von ca. 500 ml Ether erneut aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man den Komplex analysenrein in Form gelber Kriställchen. Ausbeute: 2.3 g (30% d. Th.).

Methode B. 1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) werden unter Argon in 70 ml Ether gelöst und unter Rühren bei -25°C mit einer Lösung von 5.8 g PPh_3 (22 mmol) in 40 ml Ether versetzt. Zu der orangeroten Lösung gibt man mit einer Injektionspritze 1.05 ml einer 75%igen wässrigen Lösung von HPF_6 (10 mmol) rasch zu, wobei sofort ein feinteiliger gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur über eine G3-Fritte abfiltriert, mit 30 ml Ether gewaschen und durch Sekurieren getrocknet. Man erhält ca. 6 g eines gelben Rohproduktes, das zweimal durch Lösen in ca. 150 ml CH_3CN und langsames Fällen mit ca. 500 ml Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 2.7 g (35% d. Th.).

η^3 -Allyl-bis(triphenylarsin)nickel(II)-hexafluorophosphat (**1b**)

Methode A. 1.8 g $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ (5 mmol) werden mit 9.2 g AsPh_3 (30 mmol) umgesetzt. Ausbeute: 1.3 g (15% d. Th.).

Methode B. 1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) und 6.8 g AsPh_3 (22 mmol) werden eingesetzt. Ausbeute: 4.5 g (52% d. Th.).

η^3 -Allyl-bis(triphenylstibin)nickel(II)-hexafluorophosphat (**1c**) (Methode B)

1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) und 8.8 g SbPh_3 (25 mmol) werden in 120 ml Ether in der beschriebenen Weise mit 1.05 ml 75%iger wässriger HPF_6 versetzt. Beim Eintropfen der Säure in die auf -20°C gekühlte Lösung bildet sich zunächst ein roter, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur gelborange färbt und feinkristallin wird. Die Isolierung und die Umkristallisation durch Lösung in CH_2Cl_2 und Fällen mit Ether erfolgt wie oben angegeben. Ausbeute: 4.9 g (51% d. Th.).

η^3 -Allyl-bis(acetonitril)nickel(II)-hexafluorophosphat (Id) (Methode B)

1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) gelöst in 50 ml Ether werden nach Zugabe von 150 mg CH_3CN (40 mmol) mit 1.05 ml 75%iger wässriger HPF_6 bei -20°C versetzt. Isolierung und die Reinigung aus THF durch Fällen mit Ether erfolgt wie beschrieben. Ausbeute: 1.1 g (33% d. Th.).

 *η^3 -Allyl-bis(*t*-butylisonitril)nickel(II)-hexafluorophosphat (Ie) (Methode B)*

1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) gelöst in 50 ml Ether werden nach Zugabe von 250 mg *t*-Butylisonitril (30 mmol) mit der Hexafluorophosphorsäure umgesetzt und der sich abscheidende feinteilige flockige Niederschlag wird wie angegeben aufgearbeitet. Ausbeute: 2.9 g (70% d. Th.).

 η^3 -Allyl- η^2,η^2 -cycloocta-1,5-dien-nickel(II)-hexafluorophosphat (If) (Methode B)

Die Ansatzgröße kann von 1.4 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (10 mmol) und 5 ml COD (40 mmol) in 150 ml Ether bis auf 11.3 g $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (80 mmol) und 40 ml COD (330 mmol) in 500 ml Ether variiert werden. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 bei -78°C oder Fällung mit Ether. Ausbeute: 1.9 bzw. 15.5 g (55% d. Th.).

Literatur

- 1 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 2 R. Taube, *Mitt.bl. Chem. Ges. DDR*, 29 (1982) 73.
- 3 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.
- 4 R. Taube und J.-P. Gehrke, *Z. Chem.*, 23 (1983) 438.
- 5 J.-P. Gehrke, Dissertation Merseburg, 1984.
- 6 U. Schmidt, Dissertation Merseburg, 1977.
- 7 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 8 H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 429.
- 9 B. Castro und D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C39.
- 10 R.B.A. Pardy und I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 49.
- 11 H.G. Mayfield und W.E. Bull, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2279.
- 12 G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951.
- 13 H. Haas und R.K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2996.
- 14 J.A.S. Howell, J.-Y. Saillard, A. Le Benze und G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2533.
- 15 G. Bellachioma, G. Reichenbach und G. Cardaci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 634.
- 16 N. Stransky, R. Herzschuh, J.-P. Gehrke und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 357.
- 17 B.D. Babitskii, B.A. Dolgoplosk, V.A. Korner, M.I. Lobach, E.I. Tinyakova und V.A. Yakolev, *Dokl. Akad. Nauk*, 161 (1965) 583.
- 18 L. Porri, G. Natta und M.C. Gallazzi, *J. Polym. Sci. C*, 16 (1967) 2525.
- 19 V.A. Yakolev, B.A. Dolgoplosk, E.I. Tinyakova und O.N. Yakoleva, *Vysokomol. Soedin. A*, 11 (1969) 1645.
- 20 F. Dawans und P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 7 (1969) 111.
- 21 P. Cossee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 1151.
- 22 A. Immirzi und G. Allegra, *Acta Crystallogr. B*, 25 (1969) 120.
- 23 J. Müller, W. Hähnlein und B. Passon, *Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem., Org. Chem. B*, 37 (1982) 1573.
- 24 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 25 Studiengesellschaft Kohle m.b.H. Niederl. Pat. 6 409 178 (11. 2. 1965) D.A.S. 1 194 417 (10.08.1963); C.A., 63 (1965) 5276d.
- 26 G. Wilke und B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756; B. Bogdanović, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.
- 27 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1; S. Herzog, J. Dehnert und K. Lühder, *Technique of Inorganic Chemistry* von H.B. Jonassen und A. Weissberger, Vol. VII, New York, 1968, S. 119–149.
- 28 G. Bähr, H. Bieling und K.-H. Thiele, *Z. Anal. Chem.*, 143 (1954) 103.
- 29 G. Bähr, H. Bieling und K.-H. Thiele, *Z. Anal. Chem.*, 145 (1955) 105.