

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 403–416
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21693

Komplekkatalyse

XXXVI *. η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-
 yl-nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$,
 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$, CF_3SO_3 , AlBr_4) als Katalysatoren für die 1,4-
 Polymerisation des Butadiens, ein Beitrag zur weiteren
 Klärung des Anionen-Einflusses in der katalytischen
 Struktur–Reaktivitätsbeziehung

Rudolf Taube, Jörg-Peter Gehrke, Peter Böhme und Klaus Scherzer

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, O-4200 Merseburg
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Dezember 1990)

Abstract

The complexes given in the title were synthesized by partial protolysis of η^3, η^2, η^3 -dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,10-diylnickel(II) in ether with the corresponding protonic acids. They were characterized ^{13}C -NMR spectroscopically and tested on their catalytic properties with butadiene under standard conditions. With increasing tendency of coordination of the anion a strongly decreasing catalytic activity and *cis*-selectivity was found. For interpretation of the anion influence in the catalytic structure–reactivity relationship a proper reaction model is presented explicitly.

Zusammenfassung

Die im Titel genannten Komplexe wurden durch partielle Protolyse von η^3, η^2, η^3 -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,10-diylnickel(II) in Ether mit den entsprechenden Protonsäuren dargestellt. Sie wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert und ihre katalytischen Eigenschaften gegenüber Butadien unter Standardbedingungen ermittelt. Mit steigender Koordinationstendenz des Anions wurde eine stark abfallende katalytische Aktivität und *cis*-Selektivität gefunden. Zur Interpretation des Anioneneinflusses in der katalytischen Struktur–Reaktivitätsbeziehung wird ein geeignetes Reaktionsmodell explizit vorgestellt.

Einleitung

Die dimeren Allylnickel(II)-Verbindungen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX}]_2$ mit $\text{X} = \text{Halogen}$ oder Halogenacetat sind als strukturell definierte Komplekkatalysatoren für die 1,4-Poly-

* XXXV. Mitteilung siehe Lit. 7.

merisation des Butadiens seit langem bekannt [1,2]. Nach dem von uns zur Erklärung der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehung für die allylnickelkomplexkatalysierte Butadienpolymerisation aus Untersuchungen an kationischen Bis(ligand)-Komplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{X}$ abgeleiteten allgemeinen Reaktionsmodell [3,4,5] wird bei einem ligandfreien Allylnickel(II)-Komplex die katalytische Aktivität durch die Konzentration und Reaktivität der beiden Katalysatorkomplexe $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{X}]$ und $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$ mit η^2 - bzw. η^4 -*cis*-koordiniertem Butadien bestimmt. Die *cis*-*trans*-Selektivität ergibt sich aus dem Reaktivitätsunterschied dieser Komplexe für die Einschubreaktion in Abhängigkeit von der *anti*- oder *syn*-Konfiguration der η^3 -koordinierten Polybutadienylkette und der ein- oder zweizähligen Koordination des Butadiens in der Komplexebene. Legt man den von uns vorgeschlagenen π -Allyleinschubmechanismus zugrunde, dann läßt sich entsprechend einer doppelten Stereodifferenzierung für den η^2 -Butadien-Komplex in der *syn*-Form und für den η^4 -*cis*-Butadien-Komplex in der *anti*-Form eine geringere sterische Behinderung der C-C-Verknüpfung zwischen Butadien und der π -gebundenen Allylgruppe ableiten und damit die bevorzugte Bildung von *trans*- bzw. *cis*-Einheiten in der wachsenden Polybutadienylkette in Abhängigkeit von der Konzentration und der Reaktivität der beiden Katalysatorkomplexe erklären.

Die dimeren Allylnickel(II)-Verbindungen besitzen infolge der beträchtlichen Stabilität der Anionenbrücken nur eine relativ geringe katalytische Aktivität. Die *cis*-*trans*-Selektivität hängt offensichtlich von der Elektronegativität oder Härte des Anions ab und kann auf die damit zunehmende leichtere Verdrängbarkeit des Anions aus der Komplexebene in die *z*-Position durch die zweizählige Butadienkoordination zurückgeführt werden, wobei als Anion auch die zweite Komplexhälfte, d. h. der anionische Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{NiX}_2]^-$ in Betracht kommt.

Eine wesentliche Bestätigung dieses mechanistischen Konzepts gelang uns durch die Darstellung von ligandfreien einkernigen Allylnickel(II)-Komplexen, die strukturell mit den Katalysatorkomplexen direkt vergleichbar sind und den Einfluß des Anions auf die katalytischen Eigenschaften unmittelbar erkennen lassen. So fanden wir im monomeren Allylnickel(II)-*bis*(brenzcatechinato)borat $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ einen deutlich aktiveren Katalysator mit überwiegender *trans*-Selektivität [6] und in den durch partielle Protolyse von C_{12} -Diallylnickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ mit HPF_6 oder HSbF_6 in Ether zugänglichen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) extrem aktive Katalysatoren mit einer hohen *cis*-Selektivität [7]. Nachfolgend berichten wir über die Darstellung, ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung und katalytischen Eigenschaften von C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ mit den Anionen $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{AlBr}_4^-$ und deren Einordnung in die katalytische Struktur-Reaktivitätsbeziehung auf der Grundlage des explizit dargelegten Reaktionsmodells.

Synthese und Eigenschaften der η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-allylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{AlBr}_4$)

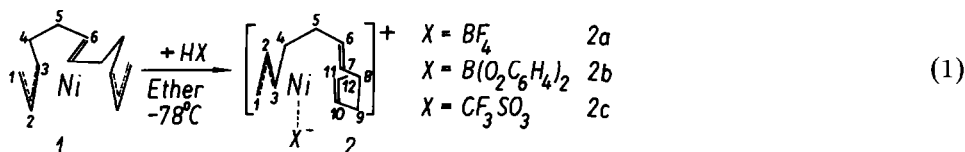
Die Darstellung der C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ erfolgte ebenso wie die des einleitend genannten Hexafluorophosphats und Hexafluoroantimonats [7] durch partielle Protolyse von η^3, η^2, η^3 -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-di-

Tabelle 1

Eigenschaften der $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{19})\text{X}]$ -Komplexe **2a**, **2b** und **2c**

Komplex Nr. (Anion X)	Kristallfarbe	Lösungsfarbe	Ausbeute (% d. Th.)	Ni % gef. (ber.)
2a (BF_4^-)	orangebraun	gelborange	61	19,20 (19,05)
2b ($\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$)	braun	orangerot	54	13,25 (13,14)
2c (CF_3SO_3^-)	rotbraun	dunkelrot	21	15,79 (15,90)

ylnickel(II) (**1**) [8] mit der entsprechenden Säure HX in Ether bei Trockeneistemperatur gemäß Reaktionsgleichung 1:



Die orangerote Ausgangslösung von **1** in Ether färbt sich mit der Zugabe der etherischen Säurelösung dunkelrot, und es scheidet sich bei **2a** und **2b** ein gelbbrauner und bei **2c** ein dunkelroter Niederschlag ab, der bei -20°C abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Methylchlorid gegebenenfalls durch Fällung mit Ether umkristallisiert wurde. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten, die Kristall- und Lösungsfarben und die Ergebnisse der komplexometrischen Nickelbestimmung für die Verbindungen **2a**, **2b** und **2c** zusammengefaßt. Die Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden, um eine thermische Zersetzung zu vermeiden, bei -20°C aufbewahrt. Sie lösen sich gut in Methylchlorid, Chloroform und Aceton, weniger gut in Chlorbenzen und Tetrahydrofuran, sind nur sehr wenig löslich in Toluol und Benzen und mit Ausnahme von **2c**, das sich auch im Ether noch etwas löst, praktisch unlöslich in Ether und Pentan.

In analoger Weise konnte auch ein Tetrabromoaluminat $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{AlBr}_4]$ (**2d**) erhalten werden. Die partielle Protolyse von **1** mit HAlBr_4 in Ether bei -78°C ergab ebenfalls eine dunkelrote Lösung mit einer helleren öligen Abscheidung. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein dunkelbrauner öliges Rückstand, der sich beim Aufbewahren bei -78°C über Nacht verfestigte. Nach Lösen in Pentan und Filtration über eine G4-Fritte wurde eine klare dunkelrote Lösung erhalten, aus der sich beim Stehen über Trockeneis ein amorpher roter Niederschlag bildete, der durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Identifizierung erfolgte ^{13}C -NMR-spektroskopisch. Die Verbindung löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran, Aceton, Ether, Methylchlorid und Chloroform und ist in Benzen und Toluol gut und in Pentan mäßig löslich.

NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen

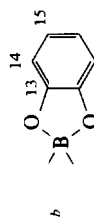
Zur Klärung der Struktur der C_{12} -Alkylkomplexe **2a–2d** wurden die ^{13}C -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen. Tabelle 2 zeigt die für die zwölf C-Atome des Dodecatrienylrestes in den Komplexen gefundenen chemischen Verschiebungen und ihre Zuordnung. Diese ergibt sich aus der weitgehenden Übereinstimmung mit den

Tabelle 2

Chemische Verschiebung der Signale für die Kohlenstoffatome C(*i*) in ppm in den ¹³C-NMR-Spektren der C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]X (X = PF₆ [7], BF₄, B(O₂C₆H₄)₂, CF₃SO₃, AlBr₄) in CD₂Cl₂ und des C₁₂-Diallylnickel(II) [Ni(C₁₂H₁₈)] (I) in Toluol-d₈ nach [8] zum Vergleich (*t*_M = Meßtemperatur).

Komplex Nr. (Anion)	<i>i</i> ^a													
	<i>t</i> _M (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
2e (PF ₆)	0	77,5	121,5	102,8	34,3	32,7	117,2	117,2	25,4	23,0	112,6	106,4	13,9	
2a (BF ₄)	0	77,2	118,5	100,7	33,1	32,7	117,0	115,8	24,7	23,0	110,1	104,5	13,8	
2b (B(O ₂ C ₆ H ₄) ₂) ^b	-45	79,5	117,5	98,5	32,6	31,6	115,7	113,5	23,5	23,5	105,5	103,5	13,9	
2c (CF ₃ SO ₃)	-45	80,4	118,4	94,3	32,9	29,9	110,6	110,2	24,5	22,8	102,0	102,0	13,6	
2c (CF ₃ SO ₃)	20	79,2	119,7	94,9	33,4	31,0	113,4	111,7	25,3	24,1	105,4	104,8	13,9	
2d (AlBr ₄)	20	51,1	105,7	70,8	33,0	32,8	130,9	130,3	31,7	27,3	129,3	124,2	13,0	
I -	0	45,0	105,3	73,7	29,0	33,9	103,3	-	-	-	-	-	-	

^a Numerierung der C-Atome vgl. Formelbilder in Gl. 1.



δ: C(13) 150,6; C(14) 108,4; C(15) 118,3;

Zum Vergleich das freie Anion: 151,6; 108,4; 118,5 ppm [6].

zum Vergleich angeführten Signalen des Hexafluorophosphats $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ (**2e**) [7] und des C_{12} -Diallylnickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ (**1**) [9], deren Zuordnung gesichert ist. Dementsprechend liegt in den Komplexen **2a**, **2b** und **2c** völlig analog zum Hexafluorophosphat **2e** jeweils eine über die Atome C(1,2,3), C(6,7) und C(10,11) am Nickel(II) η^3, η^2, η^2 -koordinierte Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-Kette vor, vgl. dazu das Formelbild 2 in Gl. 1.

Außerdem muß eine in der Reihenfolge $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- \ll \text{AlBr}_4^-$ ansteigende Koordination des Anions am Nickel angenommen werden. Das ergibt sich bei den Komplexen **2a**, **2b** und **2c** aus der zunehmenden Hochfeldverschiebung der Signale für das Allyl-C-Atom C(3) und der olefinischen C-Atome C(6,7) bzw. C(10,11). Durch die stärkere Donorwirkung der Anionen kommt es infolge der entsprechend verminderten Akzeptorwirkung des Nickels zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den genannten C-Atomen.

Beim Bis(brenzcatechinato)borat **2b** deutet sich die Anionenkoordination auch in einer gegenüber dem freien Anion geringfügigen Hochfeldverschiebung für das Signal des dem Sauerstoffatom benachbarten C-Atoms C(13) an.

Im Fall des Tetrabromoaluminats **2d** folgt aus der besonders großen Hochfeldverschiebung aller Allyl-Signale und den normalen Tieffeldlagen der Signale für die olefinischen C-Atome C(6,7) und C(10,11) bei ca. 130 bzw. 124 ppm [10] eine entsprechend starke Anionen-Koordination unter Verdrängung der olefinischen Doppelbindungen vom Nickel. **2d** ist somit als η^3 -Dodecatrienylnickel(II)-tetrabromoaluminat aufzufassen, wobei das Anion vermutlich zweizählig in der Komplexebene am Nickel koordiniert wird.

Alle Komplexe liegen in der thermodynamisch stabilen *syn*-Form vor. Dafür spricht die gegenüber dem C_{12} -Diallylkomplex **1**, der eine *anti*-Struktur besitzt, jeweils für das C(4)-Atom gefundene Tieffeldverschiebung von ca. 4 ppm [7]. Direkt bewiesen wurde die *syn*-Struktur im Fall des Tetrafluoroborats **2a** durch Überführung in den Bis(triphenylphosphit)-Komplex und Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums, das sich in seinen AB-Parametern für die *anti*- und die *syn*-Form charakteristisch unterscheidet [7,18]. Protolysiert man den Ausgangskomplex **1** gemäß Reaktionsgleichung 1 in Ether bei -78°C mit einem Äquivalent $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, so scheidet sich **2a** als gelbbrauner Niederschlag ab, der unter Kühlung mit Trockeneis abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend bei -78°C in Methylenchlorid unter Zusatz von zwei Äquivalenten $\text{P}(\text{OPh})_3$ gelöst wurde. Das von der gebildeten gelben Lösung bei -90°C aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur die charakteristischen Signale des AB-Spektrums vom *syn*-Dodecatrienylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplex $[\eta^3\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{BF}_4$.

Daraus folgt, daß die mit der Bildung der C_{12} -Allylkomplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ gemäß Reaktionsgleichung 1 verbundene *anti-syn*-Isomerisierung selbst bei -78°C außerordentlich rasch abläuft. Als Ursache kommt die durch die Koordination der Doppelbindung C(6,7) besonders stark begünstigte Ausbildung der η^1 -C(3)-Struktur in Betracht, über die die *anti-syn*-Isomerisierung erfolgt [7].

Katalyse der stereospezifischen Butadienpolymerisation

Die katalytischen Eigenschaften der C_{12} -Allylkomplexe **2a–2d** wurden in Toluol unter Standardbedingungen bei 25°C bzw. für **2c** auch bei 50°C ermittelt, vgl. dazu die Angaben in Tabelle 3. Nach Zugabe des Butadiens lösten sich die Komplexe

Tabelle 3

Katalytische Aktivität und Selektivität der C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]X (**2a**–**2c** und **2e**) zum Vergleich [7] in Toluol ([Ni] = 2 · 10⁻⁴ bzw. 2 · 10⁻³ M, [BD]₀ = 2 M in 50–100 ml Lösungsmittel) *t* = Reaktionszeit, *A* = Ausbeute, *U* = Umsatzzahl in mol Butadien (BD)/mol Ni · h und Mikrostruktur der Polymeren (%) 1,4-*cis*, 1,4-*trans*- und 1,2-Polybutadien

Komplex (Anion X)	BD:Ni	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	<i>A</i> (%)	<i>U</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	1,2
2e (PF ₆ ⁻)	10 ⁴	25	1	97	10 ⁴	93	8	1
2a (BF ₄ ⁻)	10 ⁴	25	1	75	7500	75	13	2
2b (B(O ₂ C ₆ H ₄) ₂ ⁻)	10 ³	25	6	12	20	19	79	2
2c (CF ₃ SO ₃ ⁻)	10 ³	25	48	44	10	17	80	3
	10 ³	50	6	33	55	13	83	4

unter Schütteln innerhalb von 5–10 Minuten unter Bildung klarer gelber Lösungen vollständig auf. Die Polymerisation verläuft unter entsprechender Viskositätserhöhung der Lösungen ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen. Die Isolierung des Polybutadiens erfolgte in der üblichen Weise durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol, dem als Stabilisator etwas Jonol zugesetzt wird. Nach Umfällen aus Toluol wurde das Polybutadien im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Tabelle 3 zeigt die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Polybutadienausbeuten, die Umsatzzahl in mol Butadien pro mol Nickel und Stunde als Maß der katalytischen Aktivität und die Mikrostruktur der Polymeren. Im Vergleich zum Hexafluorophosphat **2e** besitzt das Tetrafluoroborat eine etwas geringere Aktivität und deutlich verminderte *cis*-Selektivität, während das Bis(brenzcatechinato)borat **2b** und das Triflat **2c** eine um über zwei Größenordnungen niedrigere Aktivität und eine *trans*-Selektivität von ca. 80% aufweisen. Das Tetra-bromoaluminat **2d** ist unter den gleichen Bedingungen praktisch nicht aktiv*.

Diskussion

Die partielle Protolyse des C₁₂-Diallylnickel(II) **1** mit Protonsäuren gemäß Reaktionsgleichung 1 hat sich als eine allgemein anwendbare Methode zur Gewinnung ligandfreier Allylnickel(II)-Komplexe des Typs [Ni(η³, η², η²-C₁₂H₁₉)]X erwiesen. Auch mit den stärker koordinierenden sauerstoffhaltigen Anionen B(O₂C₆H₄)₂⁻ und CF₃SO₃⁻ bleibt die Koordination der beiden olefinischen Doppelbindungen aus der Dodecatrienylkette am Nickel(II) erhalten. Dagegen ist mit dem AlBr₄⁻ die Stabilitätsgrenze überschritten, und die Doppelbindungskoordination am Nickel(II) wird sehr wahrscheinlich durch eine zweizählige Koordination des Anions aufgehoben. Analog reagieren das Chloridion [8] und das Trifluoroacetatanion [11], die jeweils unter Brückenbildung die am Allylrest befindliche C₉-Kette vom Nickel(II) verdrängen und den entsprechenden dimeren Dodecatrienylkomplex [Ni(η³-C₁₂H₁₉)X]₂ liefern. Für das stärkere Koordinationsvermögen der Anionen

* Das gilt nach eigenen Untersuchungen [12] auch für die Kombination [C₃H₅NiBr]₂/Al₂Br₆, während mit [C₃H₅NiBr]₂/2 Al₂Br₆ vermutlich infolge der Bildung des schwächer koordinierenden Heptabromodialuminat-Anionen Al₂Br₇⁻ [13] bei 25 °C in Toluol unter Standardbedingungen eine Umsatzzahl von etwa 500 mol Butadien/mol Ni · h und eine *cis*-Selektivität von ca. 70% erreicht wird.

$\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$, CF_3SO_3^- , AlBr_4^- im Vergleich zu den Fluoroelementanionen PF_6^- , SbF_6^- und BF_4^- spricht auch die Darstellbarkeit der einfachen Allylnickel(II)-Verbindungen $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ ($\text{X}^- = \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$ [6], CF_3SO_3^- [14], AlBr_4^- [15]), wobei die zweizählige Koordination des Bis(brenzcatechinato)boratanions ^{13}C -NMR-spektroskopisch bewiesen ist.

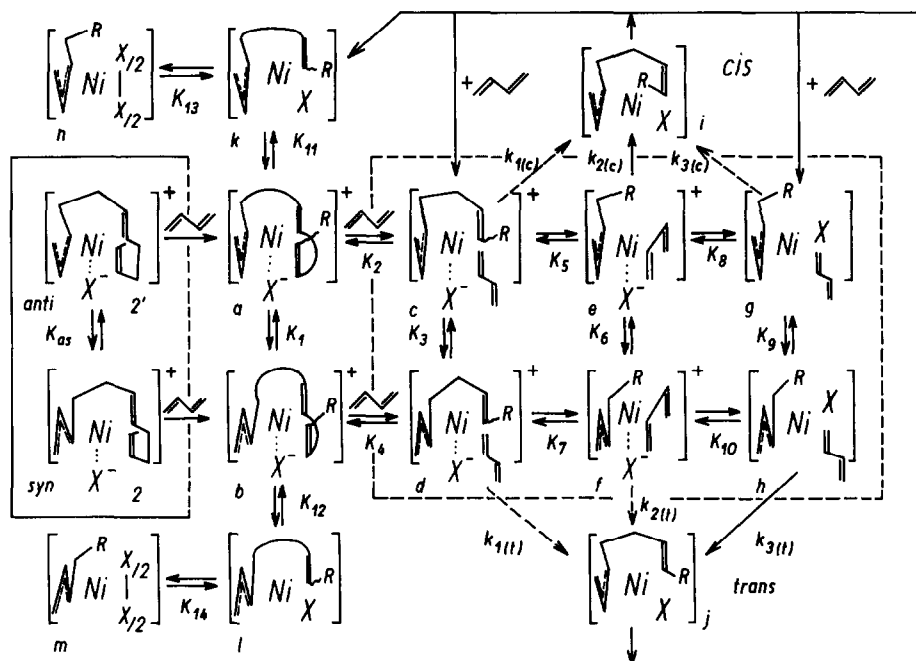
Die η^3, η^2, η^2 -Dodecatrienylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ sind strukturell mit den η^3 -Allyl- η^2, η^2 -cycloocta-1,5-diennickel(II)-Komplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{X}$ direkt vergleichbar [7]. Jedoch wird das COD vermutlich infolge der flexibleren Koordinationsverhältnisse deutlich fester koordiniert als die beiden Doppelbindungen C(6,7) und C(10,11) aus der C_{12} -Kette. Das äußert sich auch darin, daß der COD-Komplex nicht nur mit den Anionen PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- [5,7], $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$ [6] und CF_3SO_3^- [14] sondern auch mit AlBr_4^- [15] gebildet wird.

Wie den ^{13}C -NMR-Spektren zu entnehmen ist, wächst in den C_{12} -Allylkomplexen $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ die Donorwirkung der Anionen in der Reihe $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- \ll \text{AlBr}_4^-$ und dementsprechend auch die koordinative Wechselwirkung mit dem Nickel(II). Aus sterischen Gründen kann die Anionenkoordination am $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation nur mehr oder weniger senkrecht zu der durch die Allylgruppe und die beiden olefinischen Doppelbindungen besetzten xy -Ebene des Komplexes erfolgen. Dabei erscheint in Übereinstimmung mit der stärkeren Hochfeldverschiebung für die C-Atome 3, 6, 7 und 10, die für Komplex **2** in Gl. 1 formulierte Koordination des Anions am Nickel(II) *trans*-ständig zur C_9 -Kette über die "offene" Seite des Komplexes energetisch am günstigsten.

Bedingt durch die spingepaarte $3d^8$ -Konfiguration des planar koordinierten Nickel(II), ist infolge der abstoßenden Wirkung des doppelt besetzten d_{z^2} -Orbitals und der geringeren Stabilität des $4s$ - und $4p_z$ -Orbitals die Lewis-Acidität des Zentralatoms in z -Richtung wesentlich schwächer als in der xy -Ebene mit dem unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital [5]. Daraus folgt eine entsprechend stärker polare Bindung des Anions in z -Richtung, und man kann ein ambidentes Verhalten der Allylnickel(II)-Matrix hinsichtlich der Anionenkoordination in der Weise erwarten [16,17], daß harte Anionen im wesentlichen ladungskontrolliert bevorzugt senkrecht zur Komplexebene und weiche Anionen orbitalkontrolliert, d. h. überwiegend kovalent, bedeutend stärker in der Komplexebene gebunden werden. Dementsprechend ist die Härte des Anions eine wichtige Steuergröße für die Gleichgewichtskonzentration der beiden Katalysatorkomplexe $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{X}]$ und $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$, über die nach dem von uns abgeleiteten Reaktionsmodell [3,4] die Selektivitätssteuerung der allylnickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation erfolgt.

Im Reaktionsschema 1 sind ausgehend von einem C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ (**2**) als neutralligandfreien Präkatalysator die für die Katalyse der 1,4-Polymerisation des Butadiens in Betracht kommenden Reaktionskanäle unter Berücksichtigung der *anti-syn*-Isomerisierung und der verschiedenen Möglichkeiten der Anionenkoordination senkrecht zur bzw. in der Komplexebene unter Ausschluß einer Brückenbildung angegeben.

Die Katalysatorkomplexe e-h mit η^2 - bzw. η^4 -*cis*-koordiniertem Butadien stehen mit den bekannten Strukturprinzipien der Allylnickel(II)-Komplexchemie in Einklang und sind in ihrer Formulierung durch die Existenz strukturanaloger butadienfreier Modellkomplexe gestützt.



Schema 1. Schematische Übersicht zur gleichgewichtsmäßigen Bildung der butadienhaltigen Katalysatorkomplex c–h mit einer η^2 - bzw. η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens in der *xy*-Ebene und der *anti*- und *syn*-Struktur der η^3 -koordinierten Butenylgruppe ausgehend vom ligandfreien C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex 2 unter Berücksichtigung der möglichen Doppelbindungskoordination aus der wachsenden Polybutadienylkette und einer ein- bzw. zweizähligen Anionenkoordination am Nickel(II).

An Stelle der Ausgangskomplexe 2 und 2' treten unter Polymerisationsbedingungen in einer Initiierungsphase relativ rasch die entsprechenden Polybutadienylkomplexe a und b als eigentliche Vorratskomplexe, in denen ebenfalls eine Doppelbindungskoordination am Nickel(II) gegebenenfalls unter Bildung auch größerer Chelatringe anzunehmen ist. Mit steigendem Koordinationsvermögen des Anions X muß gleichgewichtsmäßig zunehmend mit einer einzähligen und gegebenenfalls auch mit einer zweizähligen Anionenbindung in der Komplexebene unter Substitution der Doppelbindungen und Bildung der Anionenkomplexe k und l bzw. m und n gerechnet werden.

Als primäre Reaktionsprodukte des Butadieneinschubs in die Allylnickel(II)-Bindung entstehen über die verschiedenen Reaktionskanäle die Zwischenkomplexe i und j jeweils in der *anti*-Konfiguration (*anti*-Einschub des Butadiens [4,18]) und mit der neuen Doppelbindung in der *cis*- oder *trans*-Konfiguration in Abhängigkeit von der *anti*- oder *syn*-Struktur des Katalysatorkomplexes c–h (*anti-cis*- und *syn-trans*-Korrelation [4]). Die für die Zwischenkomplexe i und j angegebene Struktur mit einer Koordination der neugebildeten Doppelbindung und des Anions in der Komplexebene ist durch die Darstellung strukturanaloger C_8 -Allylnickel(II)-Komplexe mit den Anionen BF_4^- und $B(O_2C_6H_4)_2^-$ durch Dieneinschub in die entsprechenden Crotylnickel(II)-Komplexe ebenfalls gesichert [19,20].

Da die *anti-syn*-Isomerisierung im C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex 2' selbst bei $-78^\circ C$ noch sehr rasch abläuft und auch Substitutionsreaktionen bei tiefer Tem-

peratur praktisch momentan erfolgen, muß man davon ausgehen, daß Katalysator-komplexbildungsgleichgewichte unter Polymerisationsbedingungen eingestellt sind und die irreversible Einschubreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit als Summe der Bildungsgeschwindigkeiten für die *cis*- und *trans*-C₄-Einheiten $k_{n(c,t)}$ über die sechs Reaktionskanäle wie folgt:

$$r_p = r_c + r_t = \sum_{n=1}^3 r_{n(c)} + \sum_{n=1}^3 r_{n(t)} = \sum_{n=1}^3 k_{n(c)}[y] + \sum_{n=1}^3 k_{n(t)}[z]$$

Dabei bedeuten $[y]$ und $[z]$ die Gleichgewichtskonzentrationen der entsprechenden Katalysatorkomplexe **c–h**, die von der Nickel- und Butadienkonzentration und der Lage der Substitutions- und *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewichte K_1 – K_{10} abhängen.

Für die *cis-trans*-Selektivität, die durch das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der *cis*- und *trans*-Einheiten definiert werden kann, läßt sich die folgende Beziehung 2 ableiten (vgl. Anhang):

$$\begin{aligned} S_{c/t} &= \frac{r_c}{r_t} = \frac{r_{1(c)} + r_{2(c)} + r_{3(c)}}{r_{1(t)} + r_{2(t)} + r_{3(t)}} \\ &= \frac{k_{1(c)} \cdot K_5^{-1} + k_{2(c)} + k_{3(c)} \cdot K_8}{k_{1(t)} K_3 \cdot K_5^{-1} + (k_{2(t)} + k_{3(t)} \cdot K_{10}) K_6} \end{aligned} \quad (2)$$

Generell kann man annehmen, daß sowohl die Konzentration als auch die Reaktivität der Katalysatorkomplexe **c** und **d** nur relativ klein ist. Vermutlich kann Butadien die dialkylierte Doppelbindung aus der Polybutadienylkette nicht durch einzählige Koordination als schwächer basisches Vinylen sondern nur durch die zweizählige η^4 -*cis*-Koordination in stärkerem Ausmaß verdrängen, und durch die Chelatringbildung zwischen koordinierter Doppelbindung und Allylgruppe wird deren Beweglichkeit stark eingeschränkt und damit die C–C-Verknüpfung mit dem Butadien entsprechend erschwert. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} k_{1(c)} \cdot K_5^{-1} &\ll k_{2(c)} + k_{3(c)} \cdot K_8 \\ k_{1(t)} \cdot K_3 \cdot K_5^{-1} &\ll (k_{2(t)} + k_{3(t)} \cdot K_{10}) K_6 \end{aligned}$$

und für die *cis-trans*-Selektivität ergibt sich die Beziehung 3, die für die Diskussion des Anionen-Einflusses zugrundegelegt wird.

$$S_{c/t} = \frac{k_{2(c)} + k_{3(c)} \cdot K_8}{(k_{2(t)} + k_{3(t)} \cdot K_{10}) K_6} \quad (3)$$

Nach dem von uns vorgeschlagenen π -Allyleinschubmechanismus [4] soll in Einklang mit dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung und dem Prinzip der maximalen Überlappung die C¹–C¹-Verknüpfung zwischen Allylgruppe und Butadien auch für die Allylgruppe aus der π -Koordination erfolgen. Dann kann man erwarten, daß die kationischen η^4 -*cis*-Butadienkomplexe **e** und **f** infolge der stärkeren Positivierung und der bereits fixierten *cis*-Anordnung des Butadiens wesentlich reaktiver als die neutralen Anion-Komplexe **g** und **h** mit η^2 -koordiniertem Butadien sind. Außerdem ergeben sich aus den unterschiedlichen Koor-

dinationsverhältnissen in beiden Katalysatorkomplextypen auch unterschiedliche sterische Voraussetzungen für die Einschubreaktion. So könnte diese bei den η^4 -*cis*-Butadienkomplexen infolge einer geringeren sterischen Behinderung der C–C-Verknüpfung durch das Anion X und die wachsende Kette R im *anti*-Komplex e leichter als im *syn*-Komplex f erfolgen, während bei den η^2 -Butadien-Komplexen die C–C-Bindungsbildung im *syn*-Komplex h durch die Kette weniger behindert wird.

Damit läßt sich dann der Anionen-Einfluß auf die *cis*–*trans*-Selektivität der C₁₂-Allylkomplexe [Ni(C₁₂H₁₉)]X (**2a–2e**) wie folgt interpretieren: Im Fall des extrem harten PF₆[–]-Anions ist die Koordinationstendenz in der Komplexebene und damit die Konzentration der Anion-Komplexe g und h nur sehr gering, so daß $k_{2(c)} \gg k_{3(c)} \cdot K_8$ und $k_{2(t)} > k_{3(t)} \cdot K_{10}$ gelten könnte und für die *cis*–*trans*-Selektivität die Beziehung 4 resultiert:

$$S_{c/t} = k_{2(c)} (k_{2(t)} \cdot K_6)^{-1} \quad (4)$$

Die hohe *cis*-Selektivität ergibt sich dann im Einklang mit früheren Überlegungen [4] nach dem Curtin–Hammett-Prinzip [21] aus einer entsprechend geringeren freien Enthalpie des Übergangszustandes für die Einschubreaktion im *anti*-Komplex e unabhängig von der Lage des *anti*–*syn*-Isomerisierungsgleichgewichts K₆.

Bei dem stärker koordinierenden BF₄[–]-Anion ist die Konzentration der Anion-Komplexe g und h mit zu berücksichtigen. Da $k_{2(c)} \gg k_{2(t)} > k_{3(t)} > k_{3(c)}$ gelten soll, kann unter Voraussetzung von $k_{2(c)} \gg k_{3(c)} \cdot K_8$ die geringere *cis*-Selektivität von **2a** durch die Mitwirkung des Reaktionskanals $k_{3(t)}$ gemäß der Beziehung 5 erklärt werden.

$$S_{c/t} = k_{2(c)} \cdot (k_{2(t)} + k_{3(t)} \cdot K_{10})^{-1} \cdot K_6^{-1} \quad (5)$$

Die auch in anderen Fällen beobachtete stärkere Koordinationstendenz des BF₄[–]-Anions [5,22,23] läßt sich auf die höhere effektive Ladung am Fluor und die infolge der Tetraederstruktur sterisch weniger behinderte und durch die fehlende π -Akzeptorwirkung des Zentralatoms auch elektronisch begünstigte kovalente Wechselwirkung über die senkrecht zur Fluor–Bor-Bindung orientierten *p*-Orbitale des Fluors zurückführen.

Der Übergang zu den weicheren sauerstoffkoordinierten Anionen B(O₂C₆H₄)₂[–] und CF₃SO₃[–] bewirkt eine größere Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Anion-Komplexe g und h und nach Beziehung 5 durch die entsprechende Erhöhung von K₁₀ einen starken Anstieg der *trans*-Selektivität. Zugleich führt die Erniedrigung der Konzentration der kationischen Katalysatorkomplexe e und f, an der auch die gleichgewichtsmäßige Bildung der Anionkomplexe k und l bzw. n und m beteiligt sein dürften, zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität um über zwei Größenordnungen.

Dieser Effekt verstärkt sich beim AlBr₄[–]. Infolge der relativ stabilen zweizähligen Koordination unter Bildung der Komplexe m bzw. n sinkt die Konzentration der Katalysatorkomplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen so stark ab, daß praktisch keine katalytische Wirkung mehr erreicht wird. Die weiteren Untersuchungen sind darauf gerichtet, ausgehend von dem vorliegenden Reaktionsmodell die Möglichkeiten einer gezielten Katalysatorentwicklung durch geeignete elektronische und sterische Modifizierung des Anions zu klären.

Experimentelles

Die Darstellung, Handhabung und Charakterisierung der C₁₂-Allylnickel(II)-Komplexe **2a–2d** erfolgte unter reinstem Argon. Zur Arbeitstechnik, Lösungsmittel- und Butadienreinigung, Durchführung der Analysen und Polymerisationsuntersuchungen vgl. vorangegangene Arbeiten [7,24].

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer HX 90 R der Firma Bruker in FT-Betrieb bei 22,635 MHz unter ¹³C-¹H- und bei 36,43 MHz unter ³¹P-¹H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standards dienten bei den ¹³C-NMR-Spektren das Lösungsmittel ($\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53,8$ ppm) und bei den ³¹P-NMR-Spektren 85%ige H₃PO₄ ($\delta = 0,0$ ppm) extern. Für die Messungen bei tiefer Temperatur wurden die bei der betreffenden Temperatur hergestellten Lösungen über eine Kühlmantelfritte direkt in die auf -78°C abgekühlten Meßröhrchen abgefüllt.

54%ige HBF₄ in Diethylether (Merck) und CF₃SO₃H (Fluka) standen als Handelsprodukte zur Verfügung. Die Darstellung von HB(O₂C₆H₄)₂ erfolgte aus Borsäure und Brenzcatechin in Toluol [6]. C₁₂-Diallylnickel(II) **1** wurde nach [8] hergestellt und mehrmals aus Pentan umkristallisiert.

Darstellungs- und Versuchsvorschriften

η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-tetrafluoroborat (**2a**)

7 g (31,0 mmol) [Ni(C₁₂H₁₈)] (**1**) werden bei 0°C in 20 ml Ether suspendiert und bei -60°C aus einer Injektionsspritze rasch mit 5,1 g (31,5 mmol) HBF₄·OEt₂ versetzt. Die rote Lösung färbt sich orange-gelb, und es scheidet sich ein orangebrauner kristalliner Niederschlag ab, der bei -20°C abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Zur Umkristallisation löst man das Rohprodukt bei -20°C in 10 ml CH₂Cl₂, filtriert über eine G4-Fritte und fällt den Komplex durch Zugabe von 50 ml Ether unter Rühren wieder aus. Die abgeschiedenen orangebraunen Kristalle werden bei 0°C abfiltriert, mit 20 ml kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,8 g (61% d. Th.)

η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-bis(brenzcatechinato)borat (**2b**)

4,5 g (20,4 mmol) [Ni(C₁₂H₁₈)] (**1**) werden in 50 ml Ether suspendiert und bei -78°C unter Rühren mit einer Lösung von 4,6 g (20,4 mmol) HB(O₂C₆H₄)₂ in 150 ml Ether rasch versetzt. Unter Vertiefung der Lösungsfarbe nach dunkelrot scheidet sich ein hellbrauner pulverförmiger Niederschlag ab, der nach 15 Minuten bei -78°C über eine Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit je 100 ml kaltem Ether gewaschen und dann bei -10°C im Vakuum getrocknet wird. Zur Reinigung wird die Substanz bei 10°C in 35 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung nach Filtration über eine G4-Fritte auf -78°C abgekühlt. Es scheiden sich braune glänzende Kriställchen ab, die über eine Kühlmantelfritte abfiltriert, mit 100 ml kaltem Ether gründlich gewaschen und bei 0°C im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 4,9 g (54% d. Th.)

η^3, η^2, η^2 -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-trifluormethylsulfonat (**2c**)

Zur Lösung von 3,1 g (14 mmol) [Ni(C₁₂H₁₈)] (**1**) in 80 ml Ether tropft man bei -78°C unter Rühren langsam, 1,25 ml (14 mmol) frisch destillierte Trifluor-

methansulfonsäure. Aus der resultierenden dunkelroten Lösung scheidet sich ein dunkelroter kristalliner Niederschlag ab. Man rührt die Reaktionsmischung noch ca. 30 Minuten bei -50°C , filtriert dann den Niederschlag über eine Kühlmantelfritte ab, wäscht gründlich mit 100 ml kaltem Ether und trocknet anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur. Zur Reinigung wird das Rohprodukt bei 0°C in 5–7 ml CH_2Cl_2 gelöst, die konzentrierte dunkelrote Lösung über eine G4-Fritte filtriert und dann bei 0°C der Komplex durch vorsichtige Zugabe von 80 ml Ether erneut kristallin abgeschieden. Der gebildete rotbraune feinkristalline Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,1 g (21% d. Th.)

η^3 -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-tetrabromoaluminat (2d)

Zur Darstellung einer Lösung von HAlBr_4 in Ether wurden 3,8 g (14,3 mmol) AlBr_3 bei -78°C in 30 ml Ether gelöst und die klare blaßgelbe Lösung mit der äquimolaren Menge HBr gelöst in 10 ml Ether versetzt. Die erhaltene blaßgelbe Lösung wurde bei 0°C aufbewahrt und noch am gleichen Tag weiter verarbeitet.

Zur rotorangefarbenen Lösung von 3,14 g (14,2 mmol) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ (1) in 40 ml Ether wurden bei -78°C innerhalb von etwa 5 Minuten die Lösung von 4,95 g (14,2 mmol) HAlBr_4 in 40 ml Ether gegeben. Es resultierte eine dunkelrote Lösung mit einer helleren öligen Abscheidung an der Gefäßwand. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden bei -78°C gerührt und dann bei 0°C das gesamte Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende dunkelbraune ölige Rückstand bildet bei -78°C im Verlauf von einigen Tagen Kristalle, die jedoch bereits ab -20°C langsam schmelzen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in 50 ml Pentan bei Raumtemperatur gelöst, die Lösung filtriert und auf -78°C gekühlt. Beim längeren Stehen scheidet sich ein amorpher roter Niederschlag ab, der durch Dekantieren der Mutterlauge isoliert, im Vakuum getrocknet und bei tiefer Temperatur aufbewahrt wurde.

Nachweis der schnellen anti-syn-Isomerisierung im kationischen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (2a)

1,5 g (6,8 mmol) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ (1) werden in 50 ml Ether gelöst und bei -78°C unter Rühren aus einer sekurierten Spritze mit 0,95 ml einer 54%igen HBF_4 -Lösung in Ether versetzt. Es scheidet sich sofort ein brauner pulveriger Niederschlag ab, der nach 30 Minuten über eine Kühlmantelfritte abfiltriert, bei -78°C mit 50 ml Ether gewaschen und dann im Vakuum unter Erwärmen auf 0°C getrocknet wurde. 200 mg (0,65 mmol) des Komplexes wurden bei -78°C in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 401 mg (1,3 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ in 1 ml CD_2Cl_2 versetzt. Die Lösung verändert ihre Farbe momentan von gelbbraun nach gelb, und das bei -90°C aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur die charakteristischen Signale des AB-Spektrums vom *syn*- C_{12} -Allylbis(triphenylphosphit)-nickel(II)-tetrafluoroborat: $\delta(\text{A})$ 127,1 ppm, $\delta(\text{B})$ 124,8 ppm, $\Delta\delta(\text{A}, \text{B})$ 81 Hz und J_{AB} 48 Hz.

Literatur

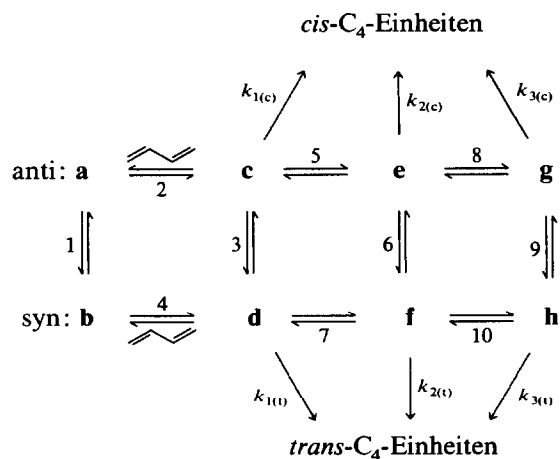
- 1 F. Dawans und Ph. Teyssie, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* (1971) 261.
- 2 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1975, S. 213.

- 3 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 4 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Zeitschr. THLM*, 29 (1987) 310.
- 5 R. Taube und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 393.
- 6 R. Taube, E. Weckmann, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 245.
- 7 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 327.
- 8 B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 9 P.W. Jolly und B. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 286.
- 10 E. Breitmaier und W. Voelter, *Monographs in Modern Chemistry*, Vol. 5: ^{13}C -NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 11 J.C. Marechal, F. Dawans und Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Part A1*, 8(1970) 1993.
- 12 M. Ostwald, Diplomarbeit, Merseburg, 1988.
- 13 L. Porri, G. Natta und M.C. Gallazzi, *J. Polym. Sci., Part C*, 16 (1967) 2525.
- 14 A. Graichen, Diplomarbeit, Merseburg, 1990.
- 15 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, S. 352.
- 16 G. Klopman, *J. Mol. Struct.*, 103 (1983) 121.
- 17 R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734.
- 18 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 19 M. Jahn, Diplomarbeit, Merseburg, 1987.
- 20 P. Böhme, Dissertation A, Merseburg, 1986.
- 21 L.P. Hammett, *Physikalische organische Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin 1978, S. 121.
- 22 W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405.
- 23 R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2869.
- 24 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.

Anhang

Reaktionsmodell für die cis-trans-Selektivität

1. Reaktionsschema (vgl. Schema 1)



2. Gleichgewichtskonzentrationen der Komplexe a–h: a, b, c, \dots, h ; $[\text{BD}] =$ Butadienkonzentration und $m =$ Nickelkonzentration

3. Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{b}{a} \quad (1) \quad K_2 = \frac{c}{a[\text{BD}]} \quad (2) \quad K_3 = \frac{d}{c} \quad (3) \quad K_4 = \frac{d}{b[\text{BD}]} \quad (4)$$

$$K_5 = \frac{e}{c} \quad (5) \quad K_6 = \frac{f}{e} \quad (6) \quad K_7 = \frac{f}{d} \quad (7) \quad K_8 = \frac{g}{e} \quad (8) \quad K_9 = \frac{h}{g} \quad (9)$$

$$K_{10} = \frac{h}{f} \quad (10)$$

4. Stoffbilanz:

$$a + b + c + d + e + f + g + h = m$$

$$a + b = (1 + K_1) \cdot a \quad a = K_2^{-1}[\text{BD}]^{-1} \cdot c \quad (\text{aus (1) bzw. (2)})$$

$$c + d = (1 + K_3) \cdot c \quad c = K_5^{-1} \cdot e \quad (\text{aus (3) bzw. (5)})$$

$$e + f = (1 + K_6) \cdot e \quad (\text{aus (6)})$$

$$g + h = (1 + K_9) \cdot g \quad g = K_8 \cdot e \quad (\text{aus (9) bzw. (8)})$$

$$(1 + K_1) \cdot K_2^{-1} \cdot [\text{BD}]^{-1} \cdot K_5^{-1} \cdot e + (1 + K_3) \cdot K_5^{-1} \cdot e + (1 + K_6) \cdot e + (1 + K_9) \cdot K_8 \cdot e = m$$

$$N = [(1 + K_1)K_2^{-1} \cdot K_5^{-1}[\text{BD}]^{-1} + (1 + K_3) \cdot K_5^{-1} + (1 + K_6) + (1 + K_9)K_8]^{-1}$$

5. Gleichgewichtskonzentrationen

$$e = N \cdot m \quad (11)$$

$$f = K_6 \cdot N \cdot m \quad (\text{aus (6) und (11)})$$

$$g = K_8 \cdot N \cdot m \quad (\text{aus (8) und (11)})$$

$$h = K_8 \cdot K_9 \cdot N \cdot m \quad (\text{aus (8), (9) und (11)})$$

$$c = K_5^{-1} \cdot N \cdot m \quad (\text{aus (3), (5) und (11)})$$

$$d = K_3 \cdot K_5^{-1} \cdot N \cdot m \quad (\text{aus (3), (5) und (11)})$$

6. Reaktionsgeschwindigkeiten

$$r_{1(c)} = k_{1(c)} \cdot c \quad r_{1(t)} = k_{1(t)} \cdot d$$

$$r_{2(c)} = k_{2(c)} \cdot e \quad r_{2(t)} = k_{2(t)} \cdot f$$

$$r_{3(c)} = k_{3(c)} \cdot g \quad r_{3(t)} = k_{3(t)} \cdot h$$

7. *cis-trans*-Selektivität

$$S_{c/t} = \frac{r_c}{r_t} = \frac{r_{1(c)} + r_{2(c)} + r_{3(c)}}{r_{1(t)} + r_{2(t)} + r_{3(t)}}$$

$$= \frac{k_{1(c)} \cdot K_5^{-1} + k_{2(c)} + k_{3(c)} \cdot K_8}{k_{1(t)} \cdot K_3 \cdot K_5^{-1} + k_{2(t)} \cdot K_6 + k_{3(t)} \cdot K_8 \cdot K_9}$$

$$= \frac{k_{1(c)} \cdot K_5^{-1} + k_{2(c)} + k_{3(c)} \cdot K_8}{k_{1(t)} \cdot K_3 \cdot K_5^{-1} + (k_{2(t)} + k_{3(t)} \cdot K_{10}) K_6}$$

$$K_{10} = K_6^{-1} \cdot K_8 \cdot K_9 \quad (\text{aus (10), (6), (8) u. (9)})$$