

## Komplekxkatalyse

### XXXVII \*. $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat als Katalysator für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Aktivität und Selektivität des $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Kations \*\*

Rudolf Taube und Steffen Wache

*Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, O-4200 Merseburg (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 9. September 1991)

#### Abstract

The complex given in the title was synthesized from  $\eta^3, \eta^2, \eta^3$ -dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-triene-1,12-diyl-nickel(II) by partial protolysis with the acid  $HX \cdot 2Et_2O$  or with the dimethylanilinium salt  $PhNMe_2H^+ X^-$  of the "non-coordinating" tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl] borate anion X and was characterized by elemental analysis,  $^{13}C$  NMR spectroscopy and conductivity measurements in solution. The complex catalyses the 1,4-*cis*-polymerization of butadiene with high activity and selectivity. Thus the importance of the allylnickel(II) cation stabilized by double bond coordination from the growing chain has been established for the catalysis of the 1,4-*cis*-polymerization, and a transition state of the insertion reaction without participation of the anion must be taken into consideration.

#### Zusammenfassung

Der im Titel genannte Komplex wurde aus  $\eta^3, \eta^2, \eta^3$ -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-diyl-nickel(II) durch partielle Protolyse mit der Säure  $HX \cdot 2Et_2O$  oder dem Dimethylanilinium-Salz  $PhNMe_2H^+ X^-$  des "nichtkoordinierenden" Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Anions X dargestellt und durch Elementaranalyse,  $^{13}C$ -NMR-Spektrum und Leitfähigkeitsmessungen in Lösung charakterisiert. Der Komplex katalysiert mit hoher Aktivität und Selektivität die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Damit wird die Bedeutung des durch Doppelbindungscoordination aus der wachsenden Kette stabilisierten Allylnickel(II)-Kations für die Katalyse der 1,4-*cis*-Polymerisation bestätigt, und es muß ein Übergangszustand der Einschubreaktion ohne Beteiligung des Anions in Betracht gezogen werden.

---

Correspondence to: Professor Dr. R. Taube, Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, O-4200, Merseburg, Deutschland.

\* XXXVI. Mitteilung, siehe Lit. 4.

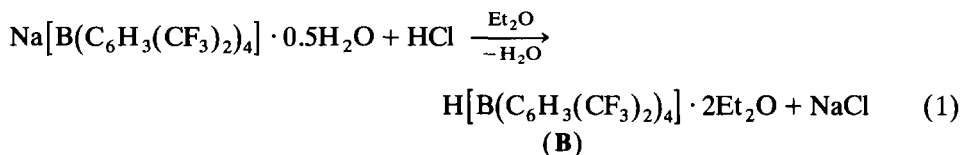
\*\* Professor Dr. W. Beck zum 60. Geburtstag am 5. Mai 1992 gewidmet.

## Einleitung

Nach dem von uns für die allylnickelkomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation abgeleiteten Reaktionsmodell [1,2] wird die *cis*-Selektivität durch die Bildung des kationischen Allyl-( $\eta^4$ -*cis*-butadien)-nickel(II)-Komplexes  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$  und seine größere Reaktivität in der *anti*-Form bestimmt. Dabei wurde für die Einschubreaktion des Butadiens unter  $\text{C}^1$ - $\text{C}^1$ -Verknüpfung mit der  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe ( $\pi$ -Allyleinschubmechanismus) zur Stabilisierung des Übergangszustands eine koordinative Wechselwirkung des Anions am Nickel senkrecht zur Komplexebene aus der *z*-Position in Betracht gezogen [3,4]. Um die Bedeutung des Anionen-Einflusses auf die *cis*-*trans*-Selektivität weiter zu klären, wurde das von uns erstmalig beschriebene  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$  [3] mit dem großvolumigen, koordinativ weitgehend inerten Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$  [5] kombiniert und die katalytischen Eigenschaften dieses Komplexes **A** für die Butadienpolymerisation untersucht.

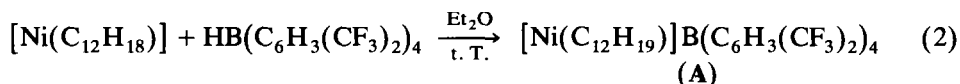
**Darstellung und Eigenschaften des  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$  (**A**)**

Wie wir fanden [6], ist aus dem erstmalig von Kobayashi et al. [5] beschriebenen Natriumsalz  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Ether durch Reaktion mit Chlorwasserstoff gemäß Reaktionsgleichung 1 auch die Säure **B** als Ether-Addukt erhältlich:



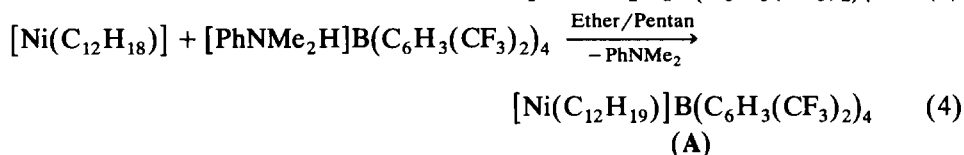
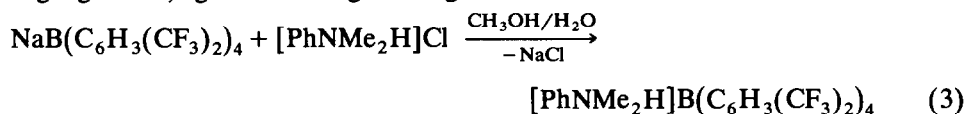
Nach Filtration vom abgeschiedenen Natriumchlorid läßt sich durch zweimaliges Einengen der etherischen Lösung im Vakuum bei  $-10^\circ\text{C}$  die Säure chloridfrei als Etherat in Form eines weißen, mikrokristallinen Pulvers isolieren. Die Charakterisierung erfolgte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch.

Mit einer Lösung der Säure **B** in Ether kann dann aus  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) [7] durch partielle Protolyse gemäß Reaktionsgleichung 2 der Komplex **A** gewonnen werden.



Versetzt man die Lösung von  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  in Ether bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer äquimolaren Lösung der Tetraarylborosäure **B** in Ether, so ändert sich die Lösungsfarbe von orangerot nach rotbraun. Anschließend kann unter Rühren bei  $-10^\circ\text{C}$  durch langsame Zugabe von etwas mehr als dem gleichen Volumen Pentan das Reaktionsprodukt **A** als ockergelber Feststoff gefällt werden. Nach Reinigung durch Umfällen aus Diisopropylether mit Pentan, Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man den Komplex **A** als gelbes bis ockergelbes Pulver analysenrein, in einer Ausbeute von 65%.

In gleicher Weise gelingt die Darstellung durch partielle Protolyse von  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  mit dem Dimethylanilinium-Salz  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ , das aus dem Natriumsalz  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  durch doppelte Umsetzung mit Dimethylaniliniumchlorid in einer Lösung von Methanol und Wasser leicht zugänglich ist; vgl. Reaktionsgleichung 3 und 4:



Der gelbe Komplex A ist kurzzeitig an der Luft ohne erkennbare Veränderung handhabbar, unter Argon erfolgt ab 110°C rasch Zersetzung, erkenntlich an einer Braunfärbung. Im Kühlschrank bei etwa 2°C kann die Verbindung unter Argon monatelang unzersetzt aufbewahrt werden. A löst sich sehr gut in Nitromethan, Aceton, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether und Anisol, ist gut löslich in Di-n-butylether und praktisch nicht löslich in Toluol, Cyclohexan und Pentan. In halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid oder Chlorbenzol, erfolgt rasche Zersetzung unter Entfärbung der Lösung und Bildung eines hellfarbigen Niederschlages.

Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan zeigen, daß der Komplex A ebenso wie das zum Vergleich hergestellte Tetrabutylammonium-Salz  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$  in diesem Lösungsmittel als 1:1-Elektrolyt vorliegt, wobei sowohl in den Leitfähigkeitswerten als auch in der Ionenpaarassoziationskonstante eine weitgehende Übereinstimmung gefunden wurde, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 1.

#### NMR-spektroskopische Messungen

Zur weiteren Charakterisierung von A wurde das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Deuteronitromethan und Deuterotetrahydrofuran gemessen. In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen für die C-Atome der Dodecatrienyl-Kette im Ver-

Tabelle 1

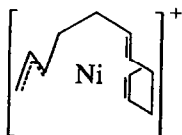
Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan bei 25°C für den Komplex  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$  und das entsprechende Tetrabutylammonium-Salz

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$		$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$	
$\lambda_M$	62.7	$\lambda_M$	63.6
$\lambda_\infty$	55.6	$\lambda_\infty$	60.2
$\lambda_{[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+}$	31.1	$\lambda_{[\text{Bu}_4\text{N}]^+}$	35.7 <sup>b</sup>
$\lambda_{[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-}$	24.5	$\lambda_{[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-}$	26.1
$K_D$	$2.3 \times 10^{-3}$	$K_D$	$2.76 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> Es bedeuten:  $\lambda_M$  molare Leitfähigkeit,  $\lambda_\infty$  Äquivalentfähigkeit bei unendlicher Verdünnung,  $\lambda_{Y^+}$  und  $\lambda_{X^-}$  die entsprechenden Ionenäquivalentfähigkeiten (alles in  $\text{cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$ ) und  $K_D$  die Ionenpaarassoziationskonstante für das Gleichgewicht  $Y^+ X^- \rightleftharpoons Y^+ + X^-$  in  $\text{mol l}^{-1}$ . <sup>b</sup> Literaturwert [8] für  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $\lambda_\infty = 67.26$ ;  $\lambda_{\text{BPh}_4^-} = 31.6 \text{ cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$ ) zur Berechnung der Ionenäquivalentfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung.

gleich mit den entsprechenden Signalen für das Hexafluorophosphat [3], das  $C_{12}$ -Diallylnickel(II) [9] und für den Allylbis(acetonitril)-Komplex  $[C_3H_3Ni(NCCH_3)_2]PF_6$  [10] angegeben.

In den Signallagen für die Dodecatrienyl-Kette ergeben sich zwischen dem Tetraarylborat-Komplex A und dem Hexafluorophosphat  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  praktisch keine Unterschiede, so daß die chemischen Verschiebungen unter Berücksichtigung der Leitfähigkeitsmessungen für A in Einklang mit den bisherigen Untersuchungen [3,4] dem freien  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-yl-nickel(II)-Kation mit der im folgenden Formelbild schematisch wiedergegebenen quasiplanaren Struktur zugeordnet werden können, die neuerdings durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  gesichert werden konnte [21].



Im Einklang damit stehen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für das  $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$ -Anion, die unabhängig vom Lösungsmittel mit den Werten für das Anion im Natrium- und Dimethylanilinium-Salz übereinstimmen.

In Tetrahydrofuran erfolgt eine deutliche Hochfeldverschiebung für die C-Atome der Allylgruppe und eine Tieffeldverschiebung für die olefinischen C-Atome, insbesondere der endständigen Doppelbindung. Das könnte die Folge einer THF-Koordination am Nickel(II) unter Verdrängung der endständigen Doppelbindung sein. Die dadurch verminderte Akzeptorfähigkeit des Nickels bewirkt eine größere Polarität der Allylnickel-Bindung und die, mit anderen kationischen Allyl-monoligand- oder auch -bis(ligand)-nickel(II)-Komplexen vergleichbare, chemische Verschiebung für die betreffenden Allyl-C-Atome zu höherem Feld [10,11]. Als Vergleichswerte für die freigesetzte endständige Doppelbindung können die entsprechenden chemischen Verschiebungen der olefinischen C-Atome in (Z)-2-Olefinen dienen, die bei 124 bzw. 131 ppm liegen [12] und im  $[Ni(C_{12}H_{19})AlBr_4]$ , bei dem infolge der stärkeren Anionenkoordination beide Doppelbindungen vom Nickel verdrängt sind, auch gefunden werden [4].

#### Katalytische Untersuchungen

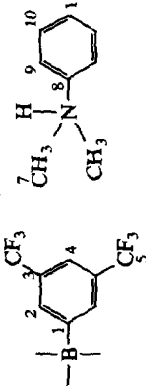
Die katalytischen Eigenschaften von A für die Butadienpolymerisation wurden unter Standardbedingungen in Toluol unter Variation der Nickelkonzentration und der Reaktionstemperatur sowie in THF ermittelt, vgl. die Angaben in Tab. 3.

Nach Zerschlagen der Glasampulle mit der Einwaage von A in der ca. 1.6 M Butadienlösung geht der Nickelkomplex sofort in Lösung. Die resultierende, schwach gelbliche Lösung reagiert in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Lösungsmittel mehr oder weniger rasch unter deutlicher Viskositätszunahme, ohne daß sich die Lösungsfarbe verändert. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol, das etwas Jonol als Stabilisator enthielt, abgebrochen. Das abgeschiedene Polymere wird durch Dekantieren abgetrennt, nach kurzem Trocknen durch Umfällen aus Toluol gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Tabelle 2

Chemische Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C(i) in ppm in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Komplexes A in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  und  $\text{THF-d}_8$  und der Komplexe  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2\text{PF}_6]$  [22],  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2]^{+}$  und  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{NCCCH}_3)_2\text{PF}_6]^{+}$  zum Vergleich (LM = Lösungsmittel;  $T_M$  = Meßtemperatur)

Komplex	LM	$T_M$ (°C)	$i^a = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	25	77.3	118.2	103.8	24.7	35.6	113.8	123.2	34.5	26.2	118.5	108.5	14.2
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2]\text{PF}_6$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	25	77.1	117.1	103.2	23.6	34.4	113.5	121.9	33.5	25.7	117.8	106.8	14.4
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2]^{+}$	$\text{THF-d}_8$	-60	46.5	105.3	73.7	29.0	33.9	103.3	-	-	-	-	-	-
A	$\text{THF-d}_8$	25	61.0	113.4	83.0	28.0	33.6	120.3	120.8	31.5	29.2	126.2	124.3	13.1
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{NCCCH}_3)_2]\text{PF}_6$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	25	61.3	115.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}^4)$	$\delta(\text{C}^5)$	$J(\text{BC}^1)$	$J(\text{BC}^2)$	$J(\text{BC}^3)$	$J(\text{BC}^4)$	$J(\text{C}^3\text{F})$	$J(\text{C}^4\text{F})$	$J(\text{C}^5\text{F})$	$J(\text{C}^5\text{F})$	
A <sup>b</sup> in $\text{CD}_3\text{NO}_2$	163.2(q)	136.2(s)	130.3(q)	118.8(t)	126.0(q)	50.0	3.0	3.0	3.0	31.1	3.0	3.0	3.0	272.2
A <sup>b</sup> in $\text{THF-d}_8$	162.7(q)	135.5(s)	129.9(q)	118.1(t)	125.4(q)									
$\text{NaX} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in Aceton- $d_6$	162.7(q)	135.7(s)	130.1(q)	118.5(t)	125.5(q)	50.0	3.6	3.6	3.6	30.0	3.6	3.6	3.6	272.0
$[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{X}$ in $\text{CD}_3\text{NO}_2$	163.1(q)	136.1(s)	130.5(q)	118.8(t)	125.9(q)	49.7	4.1	4.1	4.1	32.0	4.1	4.1	4.1	271.7



<sup>a</sup> Nummerierung der C-Atome vgl. Formelbild für  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2]^{+}$ -Kation im Text. <sup>b</sup> Chemische Verschiebungen in ppm und Kopplungskonstanten in Hz für das Anion  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2)_4^{-} = \text{X}^{-}$ .

Tabelle 3

Katalytische Aktivität und Selektivität des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$  (A) in Toluol und THF.  $[\text{BD}]_0 = 1.6 \text{ M}$ , 50–100 ml Lösungsmittel (LM),  $\text{Ni} = 20\text{--}5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = \text{Reaktionstemperatur}$ ,  $t = \text{Reaktionszeit}$ ,  $A = \text{Ausbeute}$ ,  $U = \text{Umsatzzahl in mol BD/mol Ni h}$ , Mikrostruktur des Polymeren (%) 1,4-*cis*, 1,4-*trans* und 1,2-Polybutadien.  $\eta = \text{Grenzviskosität}$  und  $\bar{M}_w = \text{mittlere Molmasse}$

LM	$[\text{BD}]_0 / [\text{Ni}]$	$T$ (°C)	$t$ (min)	$A$ (%)	$U$	<i>cis</i>	<i>trans</i>	1,2-	$\eta$ (dl g <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Toluol	$1 \times 10^4$	25	30	57	12000	93	3.5	3.5	0.57	75000	2.4
	$3 \times 10^4$	25	60	36	11000	92	4	4	0.63	73000	2.0
	$1 \times 10^4$	0	240	55	1400	92	4	4	0.72	80000	2.5
THF	$5 \times 10^3$	50	18 h	48	130	34	65	1	–	–	–

Wie die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse zeigen, katalysiert der Komplex in einer 1.6 M Butadienlösung in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Aktivität von ca. 12000 mol Butadien pro mol Ni und Stunde und einer Selektivität von etwa 93% die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0°C führt entsprechend der van't Hoff'schen Regel zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität um eine Größenordnung. Die *cis*-Selektivität und die mittlere Molmasse bleiben dabei praktisch unverändert. In Tetrahydrofuran geht die Aktivität und die *cis*-Selektivität stark zurück. Bei 50°C wird eine um 2 Größenordnungen geringere Aktivität als in Toluol bei Raumtemperatur und eine *cis*-Selektivität von nur 34% erreicht.

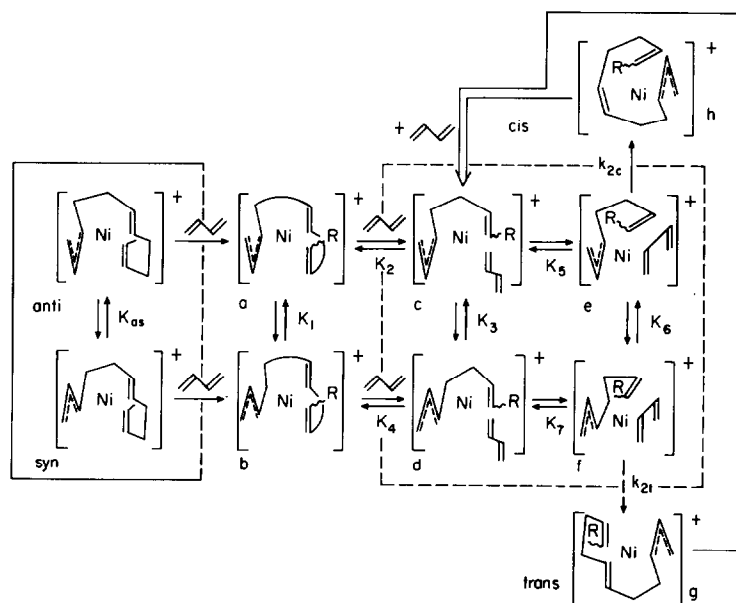
## Diskussion

Mit der Darstellung und Charakterisierung von A konnte die Reihe der ionogen aufgebauten  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$  [3],  $\text{BF}_4, \text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2, \text{CF}_3\text{SO}_3$  [4]) erweitert und die Existenz des entsprechenden Kations  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ , sowohl  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch als auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden.

Im Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Anion  $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$  bewirken die stark elektronegativen Trifluormethylgruppen [13] nicht nur eine Stabilisierung der Bor-Kohlenstoff-Bindungen gegen Protolyse, so daß die Säure als Etherat  $\text{HB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  in Substanz darstellbar ist, sondern erniedrigen auch das Reduktionspotential des Anions so weit, daß das  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$  nicht—wie im Fall des einfachen Tetraphenylborats [14]—reduktiv angegriffen wird. Außerdem wird vermutlich die  $\pi$ -Donorfähigkeit der Phenylgruppen stark vermindert, und man kann davon ausgehen, daß das Anion infolge der geringeren  $\pi$ -Basizität weder mit dem Lösungsmittel Toluol noch mit den dialkylierten Doppelbindungen aus der wachsenden Kette und dem Butadien am Allylnickel(II)-Kation koordinativ konkurrieren kann, so daß es unter den Polymerisationsbedingungen als nichtkoordinierend zu betrachten ist und auf den katalytischen Reaktionsablauf entsprechend keinen Einfluß hat. Für die Katalyse der Butadienpolymerisation durch das  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$  kommt der in Reaktionsschema 1 formulierte Mechanismus in Betracht. Das im *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewicht vorliegende  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation reagiert in einer relativ kurzen Initiierungsphase entsprechend rasch zu den Polybutadienylkomplexen a und b, in denen ebenfalls zwei am Nickel koordinierte Doppelbindungen, gegebenenfalls auch unter Ausbildung größerer Chelatringe, vorliegen und die unter den Polymerisationsbedingungen als die stabilen Vorratskomplexe fungieren, aus denen durch Substitution gleichgewichtsmäßig die katalytisch aktiven Butadienkomplexe gebildet werden. Diese stehen außerdem im *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewicht.

Für den energetisch günstigsten Ablauf der Einschubreaktion, d.h. die terminale C-C-Verknüpfung zwischen Butadien und Allylgruppe bei maximaler koordinativer Absättigung des Zentralatoms, lassen sich im Fall des  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Kations die folgenden zwei Prämissen ableiten:

1. Das Butadien reagiert nur aus der single *cis*-Form. Diese Voraussetzung steht im Einklang mit der experimentell nachgewiesenen Bildung der neuen Butenylgruppe in der *anti*-Struktur (*anti*-Einschub des Butadiens [2,15]) und bedeutet für



Schema 1. Katalytischer Reaktionsmechanismus für die 1,4-Polymerisation des Butadiens mit dem  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ . Die Orientierung der am Nickel koordinierten Doppelbindungen ist für die *syn*-Form des Start-Komplexes  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert [21].

das Allylnickel(II)-Kation zwangsläufig die Ausbildung der für die Einschubreaktion optimalen  $\eta^4$ -*cis*-Koordination des Butadiens.

2. Es muß noch eine, höchst wahrscheinlich die nächste, Doppelbindung am Nickel koordiniert sein, damit die Einschubreaktion im Einklang mit der Tolman'schen 18/16-Elektronenregel [16] ohne koordinative Defizite am Zentralatom unter Bildung eines stabilen vierfach koordinierten Komplexes als Reaktionsprodukt ablaufen kann.

Danach resultiert für die Einschubreaktion jeweils nur noch ein Reaktionskanal über die beiden  $\eta^4$ -*cis*-Butadienkomplexe **e** und **f**. Eine Aussage zur genauen Anordnung der koordinierten Doppelbindungen in den beiden Katalysatorkomplexen **e** und **f** ist noch nicht möglich. Man kann jedoch annehmen, daß diese im *anti*- und *syn*-Komplex unterschiedlich ist und sich daraus die für die *cis*-Selektivität entscheidende höhere Reaktivität des *anti*-Komplexes ergibt. Als Folge einer sterisch leichteren C-C-Verknüpfung zwischen der  $\pi$ -koordinierten Allylgruppe und dem  $\eta^4$ -*cis*-koordinierten Butadien im *anti*-Komplex **e** wird mit einer entsprechend höheren Geschwindigkeit gemäß  $k_{2c}$  der  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(Z),6(Z),10(Z/E)-trien-1-yl-nickel(II)-Komplex **h**, d.h. eine *cis*-Doppelbindung, gebildet. Durch Weiterreaktion zu **c** schließt sich der katalytische Zyklus.

Für die *trans*-Selektivität ist dann entsprechend die Reaktivität des *syn*-Komplexes **f** zum Zwischenkomplex **g** unter Bildung einer *trans*-Doppelbindung mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{2t}$  maßgebend.

Da, wie wir gezeigt haben [3], die Substitution der Doppelbindungen und die *anti*-*syn*-Isomerisierung im  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplex außerordentlich rasch erfolgen, so daß alle Gleichgewichte als eingestellt zu betrachten sind, und die



Einschubreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich für die *cis-trans*-Selektivität, das ist das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Einheiten, entsprechend dem Curtin-Hammett-Prinzip [17] die Beziehung 5 [2,4]:

$$S_{c/t} = \frac{r_c}{r_t} = \frac{k_{2c}}{k_{2t} K_6} = e^{-(4G_{e^\ddagger}^\ominus - \Delta G_{f^\ddagger}^\ominus)/R \cdot T} \quad (5)$$

Dabei bedeuten  $K_6$  die Gleichgewichtskonstante für die *anti-syn*-Isomerisierung und  $\Delta G_{e^\ddagger}^\ominus$  und  $\Delta G_{f^\ddagger}^\ominus$  die freien Standardenthalpien für die Übergangszustände der Einschubreaktion der Katalysatorkomplexe e und f.

Mit einer Stabilitätsdifferenz zwischen den Übergangszuständen von

$$\Delta \Delta G_{f^\ddagger}^\ominus = \Delta G_{e^\ddagger}^\ominus - \Delta G_{f^\ddagger}^\ominus = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

resultiert dann das für den Komplex A gefundene Verhältnis von 93% *cis*- und 3,5% *trans*-Einheiten im Polybutadien.

Die gefundene Temperaturabhängigkeit der *cis-trans*-Selektivität ist ein Hinweis darauf, daß der Stabilitätsunterschied zwischen den beiden Übergangszuständen im wesentlichen entropiebestimmt sein könnte.

In THF wird durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Koordination des Lösungsmittels am Nickel die Konzentration der hoch aktiven  $\eta^4$ -*cis*-Butadienkomplexe e und f und damit die katalytische Aktivität und *cis*-Selektivität sehr stark erniedrigt. Über den vermutlich entstehenden Monotetrahydrofuran- $\eta^2$ -Butadien-Komplex,  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{THF})(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]^+$ , kann dann zugleich ein neuer Reaktionsweg für die *trans*-Polymerisation eröffnet werden, der aus der höheren Reaktivität dieses Katalysatorkomplextyps in der *syn*-Form resultiert [2,15].

In unseren weiteren Untersuchungen gehen wir davon aus, daß sich möglicherweise durch eine spezifische Anionen-Koordination in z-Position der Stabilitätsunterschied im Übergangszustand zwischen dem *anti*- und *syn*- $\eta^4$ -*cis*-Butadien-Komplexe e und f vergrößern läßt, ohne daß der Reaktionskanal für die *trans*-Polymerisation über den  $\eta^2$ -Butadienkomplex [4] geöffnet wird, und so die höchste *cis*-Selektivität erreicht werden kann.

## Experimentelles

Die Synthese von A, seine Charakterisierung und die Polymerisationsversuche erfolgten unter reinstem Argon. Zur anaeroben Arbeitstechnik, Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und Polymerisationsuntersuchungen vgl. vorangehende Arbeiten [3,18].

Nitromethan wurde mehrere Stunden über aktiviertem Molsieb A 4 im Argonstrom unter Rückfluß gekocht und dann destilliert.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden unter Argon bei 25°C in Nitromethan mit  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  molaren Lösungen von A und  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$  durchgeführt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern HX 90 R bzw. WP 200 der Firma Bruker im FT-Betrieb für  $^1\text{H}$  bei 90 MHz und für  $^{13}\text{C}$  bei 22.635 bzw. 50.323 MHz unter  $^{13}\text{C}$ -( $^1\text{H}$ )-Breitbandentkopplung. Als Standards dienten die Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{NO}_2$   $^1\text{H}$ : 4.33 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 62.8 ppm; Aceton- $d_6$   $^{13}\text{C}$ : 29.8 ppm; THF- $d_8$   $^{13}\text{C}$ : 67.4 ppm. Die Grenzviskosität und mittlere Molmasse wurden in THF durch Gelpermeationschromatographie mit einer modular zusammengesetzten Apparatur der Firma Knauer bestimmt.

$\text{BrC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$  (Aldrich),  $\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) und  $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$  (Aldrich) standen käuflich zur Verfügung.  $[\text{PhN}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{Cl}$  wurde nach [19] hergestellt.  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) wurde nach [7] synthetisiert und mehrmals aus Pentan umkristallisiert.

### Darstellungsvorschriften

#### $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (in Anlehnung an [5])

In einem 300 ml-Schlenkgefäß werden 4.2 g (171 mmol) Mg und 20 ml trockener Ether unter Rühren mit einer Lösung von 41.2 g (140.6 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol in 50 ml Ether innerhalb von ca. 1 h so versetzt, daß der Ether gelinde siedet. Anschließend wird die Reaktionslösung noch 1/2 h am Rückfluß gekocht und dann nach dem Abkühlen vom unumgesetzten Mg abfiltriert. Zur klaren braunen Lösung der Grignard-Verbindung wird unter Rühren eine Lösung von 3.62 g (25.5 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 150 ml Ether im Verlauf von ca. 1 h zugetropft, und die Reaktionslösung noch 12 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wird der Ansatz unter gutem Rühren portionsweise zu 1 l einer wäßrigen Lösung von 240 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegeben. Das ausgefallene  $\text{MgCO}_3$  wird abfiltriert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase nach dem Sättigen mit NaCl mehrmals mit Ether extrahiert. Von den vereinigten Etherextrakten zieht man den Ether im Vakuum ab und erhitzt den beigen Rückstand abschließend auf 100°C. Anschließend wird der Feststoff auf eine mit ca. 150 g Silicagel 60 (Firma Merck) gefüllte Säule gegeben und dann nacheinander zunächst jeweils mit ca. 200 ml Hexan und Methylenchlorid und dann erschöpfend mit Methanol eluiert. Aus der auf ca. 50 ml eingeeengten braunen Methanollösung wird das Natriumsalz mit ca. 750 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt, abfiltriert, mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bei 100°C zwei Tage getrocknet.

Ausbeute: 16.4 g (75% d. Th.). Eigenschaften: Weißes, mikrokristallines Pulver, das sich gut in Alkoholen, Aceton, Nitromethan, Ether, Methylenchlorid und Chloroform löst und in  $\text{H}_2\text{O}$ , Toluol, Benzol und Pentan nicht löslich ist. Ergebnisse der Elementaranalyse (gef. (ber.) (%)) C, 42.65 (42.91); H, 1.76 (1.45); F, 46.63 (50.97).  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 2.92 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.5H); 7.67–7.87 (m, arom., 12H).

#### $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ [20]

Zur Lösung von 0.84 g (0.95 mmol)  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/1) gibt man unter Rühren tropfenweise die gleiche Lösung von 0.28 g (0.95 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Der sich abscheidende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Substanz in 50 ml Toluol suspendiert und das vorhandene Wasser mit dem Toluol abdestilliert. Nach Trocknen im Vakuum wird der Rückstand in Pentan suspendiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (75% d. Th.). Eigenschaften: Weiße, pulverförmige Substanz; Fp. 83–84°C (Lit.: 83°C).

#### $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$

Zur Lösung von 9 g (10 mmol)  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/1) gibt man 1.6 g (10 mmol)  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+\text{Cl}^-$  gelöst in 10 ml des

gleichen Lösungsmittelgemisches unter Rühren zu. Nach etwa 10 min scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Man vervollständigt die Fällung durch Zugabe von 200 ml H<sub>2</sub>O, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit viel Wasser bis zur Chloridfreiheit. Das trockene Rohprodukt wird in 30 ml trockenem Ether gelöst, sich eventuell abscheidendes Wasser abgetrennt, die etherische Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann das Salz durch langsame Zugabe von 50 ml Pentan wieder ausgefällt.

Ausbeute: 7.9 g (80% d. Th.). Eigenschaften: Weißes, mikrokristallines Pulver, Fp.: 134–136°C; leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Nitromethan, THF, Diethyl- und Diisopropylether, schwer- bzw. nicht löslich in Toluol, Benzol, Pentan und Wasser. <sup>1</sup>H-NMR (in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 3.46 (s, aliph., 6H); 4.61 (s, NH); 7.61–7.82 (m, arom., 17H).

*HB(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 2Et<sub>2</sub>O (B)*

Zur Lösung von 3.02 g (3.4 mmol) NaB(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O in 25 ml trockenem Ether werden bei –10°C unter Rühren 36 ml einer 0.1 M HCl (3.6 mmol) in Ether langsam zugegeben. Man rührt noch 1/4 h nach, filtriert vom NaCl ab, zieht den Ether im Vakuum ab, löst den öligen Rückstand erneut in Ether und engt dann die Lösung im Vakuum ein (alles bei –10°C). Dabei kristallisiert die Säure als Etherat aus. Man vervollständigt die Abscheidung durch Zugabe des gleichen Volumens an Pentan, filtriert und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 3 g (85% d. Th.). Eigenschaften: Weißes mikrokristallines Pulver, Fp. 50–52°C, leicht löslich in Alkoholen, Aceton, THF, Nitromethan, Diethylether, wenig löslich in Toluol, spurenweise löslich in H<sub>2</sub>O und unlöslich in Pentan. <sup>1</sup>H-NMR (in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 1.28 (t), 3.82 (q) (aliph. 18H); 7.67–7.86 (m, arom., 12H); 9.75 (s).

*[Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (A)*

Durch Protolyse mit dem Etherat der Säure. 2.7 g (3.0 mmol) NaB(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O werden in 20 ml trockenem Ether gelöst und bei –10°C unter Rühren mit 6 ml einer 0.5 M (3.0 mmol) HCl versetzt. Das sich abscheidende NaCl wird abfiltriert, die klare Lösung im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingengt und der Rückstand erneut in 10 ml Ether aufgenommen. Diese Lösung ist chloridfrei und wird bei –40°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.66 g (3.0 mmol) C<sub>12</sub>-Diallylnickel(II) [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] in 10 ml Ether getropft. Dabei nimmt die orangefarbene Ausgangslösung eine rotbraune Farbe an. Man rührt die Reaktionslösung noch 1/2 h bei –10°C und versetzt dann tropfenweise mit 30–40 ml Pentan. Dabei scheidet sich ein ockergelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Zur Reinigung wird die Substanz in ca. 20 ml Diisopropylether gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Zugabe von ca. 25 ml Pentan bei Raumtemperatur wieder ausgefällt. Der gelbe amorphe Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2 g (65% d. Th.).

Durch Protolyse mit dem Dimethylanilinium-Salz. Zur Lösung von 442 mg (2.0 mmol) [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] in 10 ml Ether gibt man bei –40°C unter Rühren langsam eine Lösung von 1.91 g (1.95 mmol) [PhNMe<sub>2</sub>H]B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in 25 ml Ether. Dabei verändert die Lösung ihre Farbe von orangefarben nach rotbraun. Man rührt

die Reaktionslösung noch ca. 1/2 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und verfährt dann zur Isolierung und Reinigung des Reaktionsproduktes wie oben beschrieben.

Ausbeute: 1.3 g (60% d. Th.). Eigenschaften: Gelber bis ockergelber pulveriger Feststoff, der sich unter Argon ab  $110^{\circ}\text{C}$  unter Braunfärbung zersetzt. Sehr gut löslich in Nitromethan, Aceton, THF, Diethylether, Diisopropylether und Anisol; gut löslich in Di-n-Butylether; nicht löslich in Toluol, Benzol, Cyclohexan, Pentan; in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Chlorbenzol Zersetzung. Nickelbestimmung: (gef. (ber.) (%)): 5.38 (5.41).

## Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren haben wir Herrn Dr. J. Scholz, für die Leitfähigkeitsmessungen Herrn Dr. K. Tittes und für die GPC-Messungen Herrn Doz. Dr. G. Müller vom Fachbereich Chemie der TH Merseburg zu danken. Der Buna AG danken wir für die Bereitstellung von Butadien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 2 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. "Carl-Schorlemmer" Leuna-Merseburg*, 29 (1987) 310.
- 3 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 327.
- 4 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 403.
- 5 H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto und M. Yoshimura, *Chem. Lett.*, (1981) 579.
- 6 P. Kamieth, Diplomarbeit Merseburg 1992.
- 7 B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 8 A.K. Covington und T. Dickinson, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Plenum Press, London and New York, 1973.
- 9 P.W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 286.
- 10 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 287.
- 11 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und J. Köttnitz, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) 341.
- 12 E. Breitmaier und W. Voelter, *Monographs in Modern Chemistry*, Vol. 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 13 P.R. Wells, *Group Electronegativities*, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 6 (1968) 111.
- 14 R. Taube und J.-P. Gehrke, unveröffentlicht.
- 15 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 16 C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- 17 L.P. Hammett, *Physikalische organische Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978, S. 121; J.I. Seeman, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 83.
- 18 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.
- 19 R. Scholl und R. Escales, *Ber.*, 7 (1884) 699.
- 20 Yu.Sh. Goldberg, E. Abete, E. Liepins und M.V. Schimanskaya, *Zh. Org. Khim.*, 25 (1989) 1099.
- 21 R. Kempe, J. Sieler, A. Simon, St. Wache und R. Taube, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- 22 St. Wache und R. Taube, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.