

JOM 23580

## Komplekkatalyse

# XLIII \*. 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-, <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H- und hochauflösende <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Charakterisierung des C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Kations [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>, ein Vergleich der Struktur in Lösung und im Festkörper und die Bedeutung für die Katalyse der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens

Steffen Wache und Rudolf Taube

Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, O-4200 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Januar 1993)

### Abstract

The C-signals for the C<sub>12</sub>-chain in η<sup>3</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-triene-1-yl-nickel(II) hexafluorophosphate, a catalyst for the 1,4-*cis*-polymerization of butadiene, could be assigned by use of 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H and <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H NMR spectroscopy (HMQC and TOCSY). Furthermore, by use of high resolution <sup>1</sup>H NMR spectroscopy a large number of *vicinal* coupling constants <sup>3</sup>*J* of the [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-cation could be determined in the C<sub>12</sub>-allylnickel(II) complexes [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]X (X = PF<sub>6</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F). They were correlated with the torsion angles in the C<sub>12</sub>-chain by using the method of Karplus. The angles thus determined agreed well with those determined by X-ray structure analysis for the hexafluorophosphate. Thus the same conformation can be assumed for the [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-cation in the solution and in the crystal lattice. The mechanistic consequences for the catalysis of 1,4-*cis*-polymerization of butadiene are also discussed.

### Zusammenfassung

Durch 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (HMQC und TOCSY) gelang im η<sup>3</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-triene-1-yl-nickel(II)-hexafluorophosphat [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]PF<sub>6</sub>, einem Katalysator für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens, die direkte Zuordnung der C-Signale für die C<sub>12</sub>-Kette. Außerdem konnten mittels hochauflösender <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in den C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplexen [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]X (X = PF<sub>6</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F) eine große Anzahl der *vicinalen* Kopplungskonstanten <sup>3</sup>*J* des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kations bestimmt und nach der Methode von Karplus mit den Torsionswinkeln in der C<sub>12</sub>-Kette korreliert werden. Es ergibt sich eine praktisch vollständige Übereinstimmung mit den durch Röntgenkristallstrukturanalyse im Hexafluorophosphat ermittelten Winkeln. Danach kann die gleiche Konformation des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kations in Lösung und im Kristallgitter angenommen werden. Die mechanistischen Konsequenzen für die Katalyse der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens werden diskutiert.

## 1. Einleitung

Mit der Darstellung und Charakterisierung der C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]X (X = PF<sub>6</sub>,

SbF<sub>6</sub> [1], BF<sub>4</sub>, B(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, AlBr<sub>4</sub> [2], B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [3] und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F [4]) als neue neutral-ligandfreie Komplekkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation konnten wesentliche Erkenntnisse zum Mechanismus und zum Anionen-Einfluß in der allylnickelkomplekkatalysierten 1,4-Polymerisation des Butadiens gewonnen werden [5].

Correspondence to: Prof. Dr. R. Taube.

\* XLII. Mitteilung, siehe Lit. 7.

Durch Röntgenkristallstrukturanalyse der Komplexe  $[Ni(C_8H_{13})PPH_3]BF_4$  [6] und  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  [7] wurde die mögliche  $\pi$ -Koordination von C-C-Doppelbindungen aus der wachsenden Kette am Nickel und deren Konformation sowie die mögliche Wechselwirkung des Anions mit dem Nickel im  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Kation  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$  direkt nachgewiesen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst über die exakte, voraussetzungslose Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR-Signale im  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kation durch 2D- $^{13}C/^1H$ - und  $^1H/^1H$ -NMR-Spektroskopie berichtet. Außerdem werden die aus  $^1H$ -NMR-Spektren für die  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe  $[Ni(C_{12}H_{19})]X$  ( $X = PF_6, B(C_6H_5)(CF_3)_2, B(C_6F_5)_3F$ ) ermittelten *vicinalen* Kopplungskonstanten  $^3J$  nach der Methode von Karplus [8,9] mit den Torsionswinkeln H-C-C-H in der  $C_{12}$ -Kette, die durch Röntgenkristallstrukturanalyse des Hexafluorophosphats erhalten wurden, korreliert. Aus der gefundenen strukturellen Übereinstimmung für die Lösung und den Festkörper kann auf eine entsprechende Stabilität der Anordnung der  $C_{12}$ -Kette im  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kation geschlossen werden, deren Konsequenzen für die Katalysatorkomplexbildung und den Mechanismus der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens diskutiert werden.

## 2. 2D- $^{13}C/^1H$ - und $^1H/^1H$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung des $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Kations im $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$

Für die Durchführung der Messungen ergaben sich experimentelle Einschränkungen aus der thermischen Zersetzlichkeit des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  in  $CD_2Cl_2$  bei Raumtemperatur unter Abscheidung von feinverteiltem Nickel, der Verbreiterung der Protonensignale bei tieferen Temperaturen und dem prinzipiellen Ausschluß von Donorlösungsmitteln, wie z.B. THF- $d_8$ , die mit dem Komplex unter Verdrängung der Doppelbindungen vom Nickel reagieren [3].

Mit einer ca. 0,2 molaren Lösung des Komplexes in  $CD_2Cl_2$  gelang es, in Meßzeiten von jeweils 60 min bei Raumtemperatur das HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation)- und das TOCSY (Total Correlation Spectroscopy)-Spektrum [10] mit guter Auflösung und ausreichender Signalintensität aufzunehmen, vgl. Abb. 3–5. Für die Zuordnung ist in Abb. 1 die Struktur des Kohlenstoffgerüsts im  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kation mit der Numerierung der C-Atome formelmäßig angegeben, und Abb. 2 zeigt die entsprechende ORTEP-Darstellung aus der Röntgenkristallstrukturanalyse des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  [7] mit der Numerierung der C- und der H-Atome.

Das in Abb. 3 angegebene HMQC-Spektrum zeigt die Korrelationspeaks zwischen dem  $^{13}C$ -NMR-

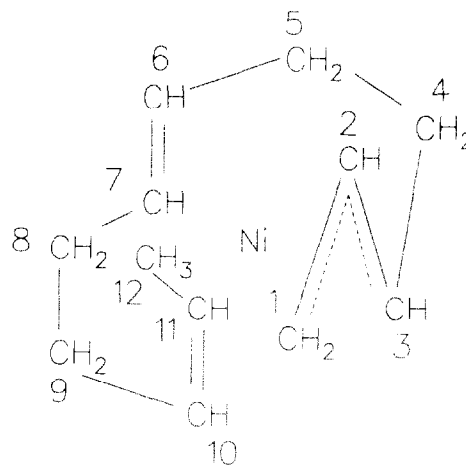


Abb. 1. Strukturformel des  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kations und die Numerierung der C-Atome.

Spektrum mit den chemischen Verschiebungen für die C-Kerne auf der Ordinate und dem  $^1H$ -NMR-Spektrum mit den chemischen Verschiebungen für die Protonen auf der Abszisse. Über die Korrelationspeaks ist die Zusammengehörigkeit der signalverursachenden Kohlenstoffatome (12 C-Signale) und der entsprechenden Wasserstoffatome (17 H-Signale) zum gleichen C-H-Fragment gegeben, die als Kriterium für die wechselseitige Signalzuordnung genutzt werden kann. So erlaubt der Korrelationspeak 1 für die drei äquivalenten Protonen mit der Signallage bei 1,71 ppm im  $^1H$ -NMR-Spektrum sofort die Zuordnung des Signals bei 14,4 ppm zur endständigen Methylgruppe C12.

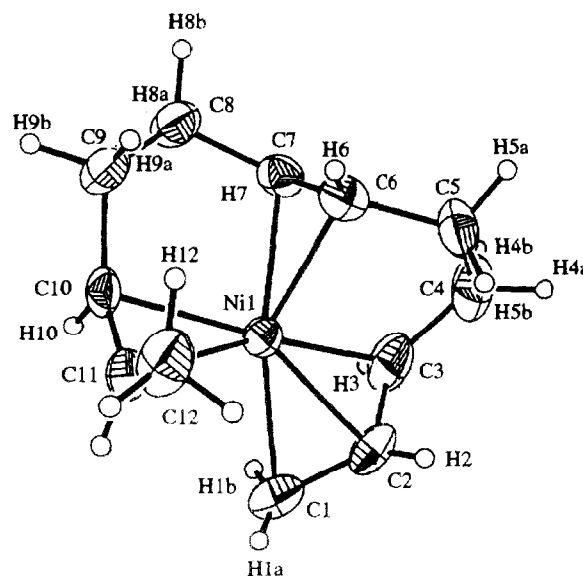
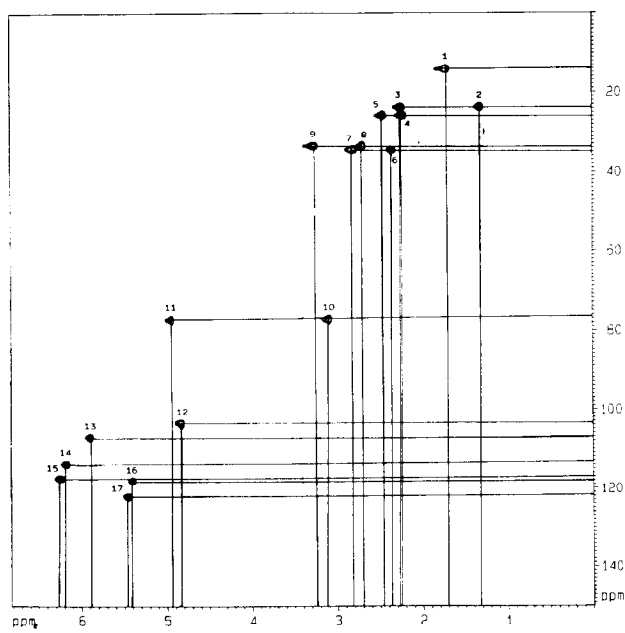


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur des  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kations mit der Numerierung für C- und H-Atome.

Abb. 3. HMOC-Spektrum des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$ .

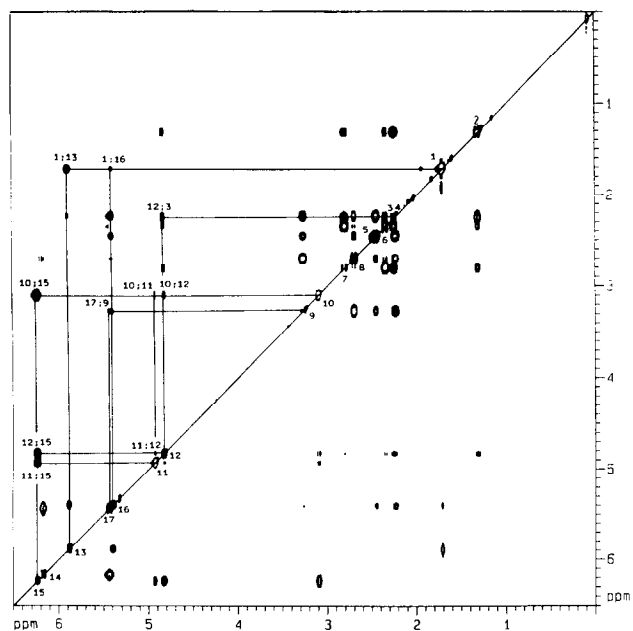
Die Korrelationspeaks 2/3, 4/5, 6/7 und 8/9 zeigen, daß an den 4 Kohlenstoffatomen, die zwischen 24 und 35 ppm in Resonanz treten, jeweils zwei nichtäquivalente Protonen gebunden sind. Daraus folgt die Zuordnung der C-Signale zu den vier Methylenkohlenstoffatomen C4, C5, C8 und C9, und zugleich die paarweise Zugehörigkeit der  $^1H$ -Signale zur gleichen  $CH_2$ -Gruppe.

Für das C-Signal bei 77,1 ppm ergibt sich durch die Korrelationspeaks 10/11 ebenfalls ein Zusammenhang mit den Signalen zweier nichtäquivalenter Protonen bei 3,09 ppm und 4,93 ppm, woraus in Einklang mit der Lage im Allylbereich die Zuordnung zum Atom C1 zweifelsfrei getroffen werden kann.

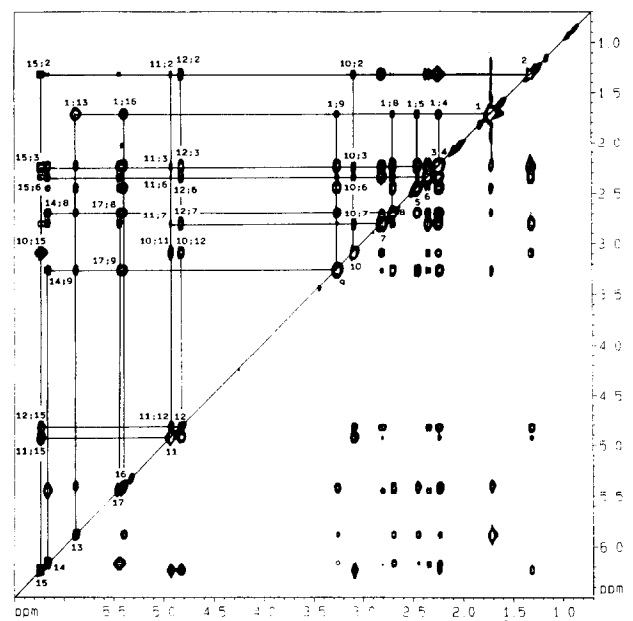
Die restlichen sechs C-Signale zwischen 113 und 123 ppm korrelieren jeweils mit nur einem Protonensignal, vgl. Peak 12, 13, 14, 15, 16 und 17, so daß diese Signale den Methingruppen C2, C3, C6, C7, C10 und C11 zuzuordnen sind.

Damit steht die Signalzuordnung im  $^1H$ - und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum für die beiden Endgruppen der  $C_{12}$ -Kette, die C1-Methylengruppe und die C12-Methylgruppe, eindeutig fest und kann als Ausgangspunkt für die weitere Zuordnung der Signale für die vier Methylen- und die sechs Methingruppen an Hand der beiden homokorrelierten  $^1H$ -NMR-Spektren (TOCSY) in Abn. 4 und 5 dienen.

Bei dieser Methode findet man außer den Diagonalpeaks nur dann Crosspeaks, wenn die beiden Protonen im gleichen Spinsystem skalar gekoppelt sind. Bei kurzen Mischzeiten wird die Kernspinpolarisation von

Abb. 4. TOCSY-Spektrum des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  mit "kurzer" Mischzeit.

dem benachbarten Proton entsprechend der Größe von  $J$  auf benachbarte Protonen übertragen. Bei längeren Mischzeiten erfolgt durch die Vermittlung der dazwischenliegenden Protonen (Relaisfunktion) schrittweise eine Polarisationsübertragung auf entferntere Protonen, auch wenn die Kopplungskonstante zum Ausgangsproton gleich null ist.

Abb. 5. TOCSY-Spektrum des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  mit "langer" Mischzeit.

Auf der Diagonalen der TOCSY-Spektren befinden sich die Protonenresonanzen 1–17, von denen die der Methylengruppen, entsprechend den Diagonalpeaks 2/3, 4/5, 6/7 und 8/9, paarweise zusammengefaßt werden können. Die Signale für die C1-Methylengruppe, d.h. für die Protonen H1a/b, vgl. Abb. 2, entsprechend den Diagonalpeaks 10 und 11, sowie das Signal für die C12-Methylgruppe, d.h. für H12, entsprechend dem Diagonalpeak 1, sind bereits eindeutig zugeordnet.

Die Methylprotonen, vgl. Diagonalpeak 1, koppeln im TOCSY-Spektrum bei kurzer Mischzeit, Abb. 4, mit 2 Protonen, und zwar stärker mit 13 (1;13) und schwächer mit 16 (1;16). Im Spektrum mit langer Mischzeit, Abb. 5, beobachtet man zusätzlich eine Polarisationsübertragung aus der  $CH_3$ -Gruppe auf die Protonen 4 und 5 (1;4 und 1;5) und 8 und 9 (1;8 und 1;9). Da mit zunehmender Entfernung der Protonen die Polarisationsübertragung immer schwächer wird, ergibt sich aus der abnehmenden Intensität der Crosspeaks die nachstehende Zuordnung:

Crosspeak	Diagonalpeak	Hi	$\delta_{H_i}$ (ppm)
1;13	13	H11	5,87
1;16	16	H10	5,40
1;4/1;5	4/5	H9a/b	2,33/2,44
1;8/1;9	8/9	H8a/b	2,69/3,25

Auf die gleiche Weise erfolgt die Zuordnung der Signale für die Allylprotonen, ausgehend vom anderen Kettenende. Im TOCSY-Spektrum mit kurzer Mischzeit, Abb. 4, wird die Kernspinpolarisation von den durch die Signale 10 und 11 gekennzeichneten C1-Methylenprotonen H1a/b auf 15 (10;15 und 11;15) und auch auf 12 (10;12 und 11;12) übertragen. Außerdem werden durch weitere Crosspeaks auch noch Kopplungen zwischen den C1-Methylenprotonen H1a,b selbst (10;11) und zwischen den Protonen der Peaks 12 und 15 (12;15) angezeigt. Bemerkenswert ist dabei die relativ große Intensität des Crosspeaks für die *geminalen* Protonen H1a,b (10;11), die möglicherweise auf eine effektivere Übertragung der Polarisation über das mittelständige H-Atom H2 zurückzuführen ist. Damit ergibt sich ausgehend von den Allylprotonen die folgende Zuordnung:

Crosspeak	Diagonalpeak	Hi	$\delta_{H_i}$ (ppm)
10;11	10/11	H1a/b	4,93/3,09
10;15/11;15/12;15	15	H2	6,24
10;12/11;12	12	H3	4,83

Im TOCSY-Spektrum mit längerer Mischzeit erscheinen Crosspeaks für die Kopplung der Allylprotonen 10/11, 15 und 12 mit den Protonen 2 (10;2/11;2/12;2/15;2) und 3 (10;3/11;3/12;3/15;3) sowie in deutlich schwächerer Form mit den Protonen 6 (10;6/

11;6/12;6/15;6) und 7 (10;7/11;7/12;7/15;7). Daraus ergibt sich die Zuordnung der Diagonalpeaks 2/3 und 6/7 zu den der Allylgruppe am nächsten stehenden Methylenprotonen H4a/b und H5a/b an den C-Atomen 4 und 5.

Die Zuordnung der noch verbleibenden zwei Diagonalpeaks 14 und 17 kann dann über die Crosspeaks mit den Diagonalpeaks 8/9, d.h. über die Kopplung mit den Methylenprotonen H8a,b erfolgen, die für den Diagonalpeak 17 stärker ist, so daß damit dessen Zuordnung zum nächsten Methinproton H7 und die Zuordnung des Diagonalpeaks 14 zum entfernteren Methinproton H6 in der Doppelbindung C6–C7 festgelegt wird.

In Tabelle 1 ist die unter Einbeziehung der im folgenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse der hochauflösenden  $^1H$ -NMR-Spektroskopie des  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kations in  $CD_3NO_2$  erreichte Zuordnung der 17 Protonensignale und die damit über das HMQC-Spektrum, vgl. Abb. 3, verbundene eindeutige Zuordnung der 12 C-Signale zusammenfassend wiedergegeben.

### 3. Hochauflösende $^1H$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung des $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kations und die Konformation der $C_{12}$ -Kette in Lösung und im Festkörper

Um die aus mechanistischer Sicht für den Ablauf der Katalyse der Butadienpolymerisation wichtige Frage zu klären, ob die durch Röntgenkristallstrukturanalyse des  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  [7] ermittelte Konformation der  $C_{12}$ -Kette und Koordination des Anions am Nickel(II) auch in Lösung erhalten bleibt, wurden für drei  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe  $[Ni(C_{12}H_{19})]X$  ( $X = PF_6, B(C_6H_5(CF_3)_2)_4, B(C_6F_5)_3F$ ) in  $CD_3NO_2$  jeweils das  $^1H$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur mit hoher Auflösung aufgenommen. Außer den chemischen Verschiebungen  $\delta_{H_i}$  wurden auch eine große Anzahl vicinaler Kopplungskonstanten  $^3J(H_i-H_j)$ , die von der Konformation der  $C_{12}$ -Kette abhängen, ermittelt, vgl. Tabelle 2.

Für die drei Komplexe stimmen sowohl die chemischen Verschiebungen, das gesamte Spektrenbild, als auch die Kopplungskonstanten im wesentlichen überein. Daraus kann in diesen Fällen auf das Vorliegen des  $[Ni(C_{12}H_{19})]^+$ -Kations geschlossen werden, das in  $CD_3NO_2$  mit keinem der unterschiedlich strukturierten Anionen in einer NMR-spektroskopisch nachweisbaren koordinativen Wechselwirkung steht. Gleiches gilt nach allem auch für die Lösung in  $CD_2Cl_2$ , wie man der weitgehenden Übereinstimmung mit den Messungen für  $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$  in diesem Lösungsmittel entnehmen kann, vgl. Tabelle 1. Für die beiden anderen Komplexe ist der ionogene Aufbau außerdem

TABELLE 1. Zuordnung der 17 Protonen- und 12 <sup>13</sup>C-Signale für das [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kation durch 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Einbeziehung der Ergebnisse der hochauflösenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in Tabelle 2. Die Numerierung der Diagonalpeaks bezieht sich auf die TOCSY-Spektren in Abb. 4 und 5 und die Numerierung der Korrelationspeaks auf das HMQC-Spektrum in Abb. 3

Hi	δ <sub>H</sub> (ppm)	Diagonal-peak Nr.	Ci	δ <sub>C</sub> (ppm)	Korrelations-peak Nr.
H1a/b	4,93/3,09	11/10	C1	77,1	11/10
H2	6,24	15	C2	117,2	15
H3	4,83	12	C3	103,2	12
H4a/b	2,24/1,32	3/2	C4	23,6	3/2
H5a/b	2,81/2,40	7/6	C5	34,4	7/6
H6	6,17	14	C6	113,5	14
H7	5,44	17	C7	121,9	17
H8a/b	2,69/3,25	8/9	C8	33,5	8/9
H9a/b	2,23/2,44	4/5	C9	25,7	4/5
H10	5,40	16	C10	117,8	16
H11	5,87	13	C11	106,8	13
H12	1,71	1	C12	14,4	1

durch Leitfähigkeitsmessungen bzw. durch die eingehende NMR-spektroskopische Charakterisierung der freien Anionen zusätzlich gesichert [3,4,18].

Aus den *vicinalen* Kopplungskonstanten für die Allylprotonen H1a und H2, die 7,0 bzw. 7,3 Hz betragen, folgt deren *cis*-Stellung, und für die Protonen H1b und H2 sowie H2 und H3, die auf Grund des Aufspaltungsbildes, eines dublizierten Triplets, gleiche Kopplungskonstanten von 13,6–14,6 Hz aufweisen, ergibt sich eine *trans*-Anordnung. Damit liegt die C3-substituierte Allylgruppe in der sogenannten *syn*-Konfiguration \* vor.

In jedem der drei Protonenspektren zeigt sich das Signal H3 breit und unaufgelöst. Durch Abkühlung auf –70°C wird die Signalform nicht verändert. Das kann als ein Hinweis auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen *anti*- und *syn*-Form der C3-substituierten Allylgruppe in den C<sub>12</sub>-Komplexen betrachtet werden und steht in Einklang mit der durch Trapping-Versuche bei der protolytischen Bildung des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kation aus dem C<sub>12</sub>-Diallylnickel(II) [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] in Diethylether bei –78°C nachgewiesenen sehr raschen *anti*–*syn*-Isomerisierung der am Nickel verbleibenden Allylgruppe [1].

Für die aliphatischen Protonen liegen die *vicinalen* Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(H–H) im Erwartungsbereich und stimmen z.B. mit den für η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-4-pentenylnickel(II) publizierten Werten [12] im

wesentlichen überein. Infolge auftretender Überlagerungen einzelner Signale sind jedoch nicht alle der aliphatischen Kopplungskonstanten bestimmbar.

Die Protonen der nächsten Doppelbindung H6 und H7 zeigen Kopplungskonstanten von 15,6–16,2 Hz und sind somit transständig angeordnet, während aus den Kopplungskonstanten für die Protonen der endständigen Doppelbindung H10 und H11 mit 9,3–9,7 Hz deren *cis*-Stellung folgt.

Für die Protonen der endständigen Methylgruppe H12 liegen die Kopplungskonstanten mit dem Proton H11 bei 5,9–6,5 Hz. Damit ergeben sich auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch für die C<sub>12</sub>-Kette in Lösung die gleichen Konfigurationen wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse, vgl. Abb. 1 und 2.

Die *vicinalen* Kopplungskonstanten ermöglichen jedoch auch eine Aussage zur Konformation der C<sub>12</sub>-Kette. Nach der von M. Karplus [8,9] abgeleiteten Gl. (1)

$${}^3J(\text{Hi}-\text{Hj}) = C \cos 2\phi + B \cos \phi + A \quad (1)$$

besteht ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem Torsionswinkel  $\phi$  des Kettenfragments Hi–C–C–Hj in der Newman-Projektion entlang der C–C-Bindung und der *vicinalen* Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(Hi–Hj). A, B und C sind Konstanten, die von der Art des C–C-Fragments abhängen. In Abb. 6 ist für die *vicinalen* Kopplungskonstanten zwischen 0 und 16 Hz der experimentell gefundene Gültigkeitsbereich des nach Gl. (1) bestehenden Zusammenhangs mit dem Torsionswinkel  $\phi$  angegeben (Karplus-Kurve) [13]. Vergleicht man nun die in Tabelle 3 angeführten *vicinalen* Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(Hi–Hj) der C<sub>12</sub>-Kette im [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kation und die durch Röntgenkristallstrukturanalyse des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]PF<sub>6</sub> ermittelten zugehörigen Torsionswinkel  $\phi$ , und trägt die nach Tabelle 3 nummerierten Korrelationspunkte 1–11 in das Diagramm in Abb. 6 ein, dann liegen diese alle im Gültigkeitsbereich der Karplus-Beziehung (1), d.h. man kann davon ausgehen, daß auch die Konformation der C<sub>12</sub>-Kette im [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kation im Festkörper und in der Lösung weitgehend übereinstimmt.

#### 4. Schlußfolgerungen und Diskussion

Mit der 2D-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Analyse des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]PF<sub>6</sub> und der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Charakterisierung der C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplexe [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]X (X = PF<sub>6</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F) wurde die Zuordnung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums für die C<sub>12</sub>-Kette und die Existenz des [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]<sup>+</sup>-Kations endgültig gesichert. Die ursprüngliche nur auf Analogieschlüssen beruhende Zuordnung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums der C<sub>12</sub>-Allylkomp-

\* Üblicherweise erfolgt die Konfigurationsbezeichnung in der Allylgruppe unter Bezug auf das mittelständige H-Atom H2 [11].

TABELLE 2. Chemische Verschiebungen  $\delta_{H1}$  in ppm und *vicinale* Kopplungskonstanten  $^3J(Hi-Hj)$  in Hz für die H-Atome der  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe  $Ni(C_{12}H_{19})X$  ( $X = PF_6^+$ ,  $BC_6H_3(CF_3)_2$ ,  $BC_6H_3F_3$ ) aus den in  $CD_3NO_2$  bei Zimmertemperatur gemessenen  $^1H$ -NMR-Spektren. Zur Bezeichnung der H-Atome vgl. Abb. 2. M bedeutet die Signalmultiplizität (d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett und q = Quartett)

Hi	$[Ni(C_{12}H_{19})PF_6]/CD_3NO_2$			$[Ni(C_{12}H_{19})BC_6H_3(CF_3)_2]/CD_3NO_2$			$[Ni(C_{12}H_{19})BC_6H_3F_3]/CD_3NO_2$		
	$\delta_{H1}$ [ppm]	M	$^3J(Hi-Hj)$ [Hz]	$\delta_{H1}$ [ppm]	M	$^3J(Hi-Hj)$ [Hz]	$\delta_{H1}$ [ppm]	M	$^3J(Hi-Hj)$ [Hz]
H1a	5,04	(d)	$^3J(H1a-H2) = 7,3$	5,03	(d)	$^3J(H1a-H2) = 7,0$	5,03	(d)	$^3J(H1a-H2) = 7,0$
H1b	3,07	(d)	$^3J(H1b-H2) = 14,6$	3,06	(d)	$^3J(H1b-H2) = 14,5$	3,06	(d)	$^3J(H1b-H2) = 14,2$
H2	6,38	(dt)	$^3J(H2-H1a) = 7,3$ $^3J(H2-H3) = ^3J(H2-H1b) = 13,6$	6,37	(dt)	$^3J(H2-H1a) = 7,5$ $^3J(H2-H3) = ^3J(H2-H1b) = 13,5$	6,37	(dt)	$^3J(H2-H1a) = 7,3$ $^3J(H2-H3) = ^3J(H2-H1b) = 13,7$
H3	4,75	(m)		4,75	(m)		4,74	(m)	
H4a/b	2,26/1,34	(m/m)		2,27/1,32	(m/m)		2,27/1,34	(m/m)	
H5a/b	2,86/2,32	(m/d)	$^3J(H5b-H4b) = 16,6$	2,84/2,35	(m/d)	$^3J(H5b-H4b) = 16,0$	2,86/2,33	(m/d)	$^3J(H5b-H4b) = 16,1$
H6	6,19	(ddd)	$^3J(H6-H7) = 15,6$ $^3J(H6-H5b) \approx 2-3$ $^3J(H6-H5a) \approx 2$	6,20	(ddd)	$^3J(H6-H7) = 16,1$ $^3J(H6-H5b) \approx 2-3$ $^3J(H6-H5a) \approx 2$	6,20	(dm)	$^3J(H6-H7) = 15,9$
H7	5,63	(ddd)	$^3J(H7-H8a) = 5,0$ $^3J(H7-H8b) \approx 1$	5,63	(ddd)	$^3J(H7-H8a) = 5,0$ $^3J(H7-H8b) \approx 1$	5,62	(ddd)	$^3J(H7-H8a) = 4,5$
H8a/b	2,74/3,17	(d/m)	$^3J(H8a-H9a) = 15,1$	2,70/3,15	(d/m)	$^3J(H8a-H9a) = 14,5$	2,74/3,16	(d/m)	$^3J(H8a-H9a) = 15,1$
H9a/b	2,28/2,37	(m/m)		2,27/2,40	(m/m)		2,27/2,37	(m/m)	
H10	5,37	(ddt)	$^3J(H10-H11) = ^3J(H10-H9a) = 9,7$ $^3J(H10-H9b) = 5,4$	5,36	(ddt)	$^3J(H10-H11) = ^3J(H10-H9a) = 9,7$ $^3J(H10-H9b) = 5,9$	5,35	(ddt)	$^3J(H10-H11) = ^3J(H10-H9a) = 9,5$ $^3J(H10-H9b) = 5,4$
H11	6,02	(dq)	$^3J(H11-H10) = 9,3$ $^3J(H11-H12) = 6,3$	6,02	(dq)	$^3J(H11-H10) = 9,7$ $^3J(H11-H12) = 6,5$	6,01	(dq)	$^3J(H11-H10) = 9,3$ $^3J(H11-H12) = 6,3$
H12	1,75	(d)	$^3J(H12-H11) = 5,9$	1,75	(d)	$^3J(H12-H11) = 6,5$	1,74	(d)	$^3J(H12-H11) = 6,3$

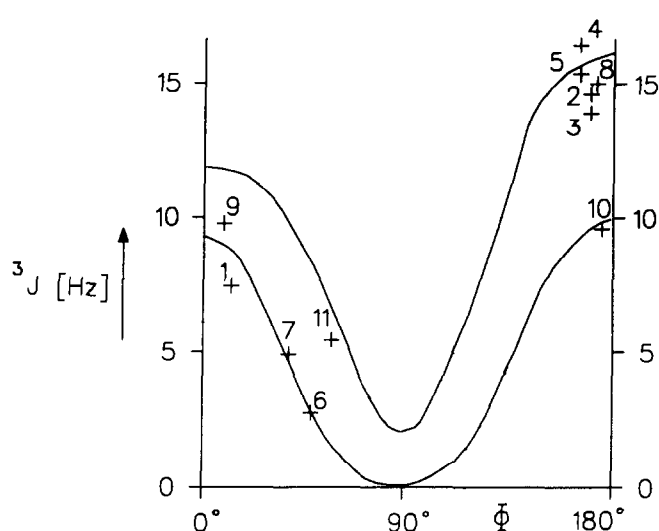


Abb. 6. Bereich der vicinalen Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Torsionswinkel mit den Wertepaaren ( ${}^3J(\text{Hi}-\text{Hj})$ ;  $\phi$ ) für  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$  entsprechend der Numerierung in Tabelle 3.

lexe [1,2] muß entsprechend korrigiert werden, ohne daß sich dadurch die zur Konstitution der Komplexe getroffenen Schlußfolgerungen ändern.

In Tabelle 4 sind für die bis jetzt von uns dargestellten C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplexe die <sup>13</sup>C-NMR-Signale in der korrigierten Zuordnung zusammenfassend angeführt. Während in den Komplexen  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$  mit den Anionen  $\text{X}^- = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$  NMR-spektroskopisch eine Wechselwirkung des Anions mit dem  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation nicht nachweisbar ist, die Spektren dieser Komplexe sind praktisch identisch, deutet sich beim Tetrafluorborat in der Hochfeldverschiebung des Signals für das C-Atom 3 und der Signale für die olefinischen C-Atome eine geringere Akzeptorwirkung des Zentralatoms an, die durch eine koordinative  $\text{BF}_4 \rightarrow \text{Ni}$ -Wechselwirkung über die z-Position, analog zu der im

TABELLE 3. Vicinale Kopplungskonstanten  ${}^3J(\text{Hi}-\text{Hj})$  für die C<sub>12</sub>-Kette im  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation und die entsprechenden Torsionswinkel  $\phi$  aus der Röntgenkristallstrukturanalyse des  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$  [7]

Nr.	${}^3J(\text{Hi}-\text{Hj})$ (Hz)	$\phi$ Hi-Hj (°)
1	${}^3J(\text{H1a}-\text{H2}) = 7,3$	$\phi \text{ H1a}-\text{H2} = -12$
2	${}^3J(\text{H1b}-\text{H2}) = 14,6$	$\phi \text{ H1b}-\text{H2} = -167$
3	${}^3J(\text{H2}-\text{H3}) = 13,7$	$\phi \text{ H2}-\text{H3} = 168$
4	${}^3J(\text{H5b}-\text{H4b}) = 16,6$	$\phi \text{ H5b}-\text{H4b} = -163$
5	${}^3J(\text{H6}-\text{H7}) = 15,6$	$\phi \text{ H6}-\text{H7} = 164$
6	${}^3J(\text{H6}-\text{H5b}) \approx 2-3$	$\phi \text{ H6}-\text{H5b} = 49$
7	${}^3J(\text{H7}-\text{H8a}) = 5,0$	$\phi \text{ H7}-\text{H8a} = 38$
8	${}^3J(\text{H8a}-\text{H9a}) = 15,1$	$\phi \text{ H8a}-\text{H9a} = -172$
9	${}^3J(\text{H10}-\text{H11}) = 9,7$	$\phi \text{ H10}-\text{H11} = -8$
10	${}^3J(\text{H10}-\text{H9a}) = 9,7$	$\phi \text{ H10}-\text{H9a} = 175$
11	${}^3J(\text{H10}-\text{H9b}) = 5,4$	$\phi \text{ H10}-\text{H9b} = 56$

festen Zustand durch Röntgenkristallstrukturanalyse im  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$  festgestellten Koordination des  $\text{PF}_6^-$ -Anions [7], bedingt sein könnte. Die im Vergleich zum  $\text{PF}_6^-$  stärkere Koordinationstendenz des  $\text{BF}_4^-$  ist auch in anderen Fällen nachgewiesen [14,15].

Eine deutliche Hochfeldverschiebung der genannten C-Signale, insbesondere für das Atom C3, ist beim Übergang zu den sauerstoffhaltigen Anionen  $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  festzustellen und zeigt eine stärkere koordinative Wechselwirkung dieser Anionen mit dem  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation an, die sich auch folgerichtig in den katalytischen Eigenschaften der Komplexe widerspiegelt [2].

Im  $\text{AlBr}_4^-$ -Komplex schließlich, folgt aus der starken Hochfeldverschiebung der Allyl-C-Signale und der Tieffeldverschiebung für die olefinischen C-Atome die Verdrängung der Doppelbindungen vom Nickel(II), die vermutlich aus einer zweizähligen Koordination des  $\text{AlBr}_4^-$ -Anions resultiert.

Der am  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$  nachgewiesene Erhalt der Konfiguration und Konformation der C<sub>12</sub>-Kette beim Übergang vom kristallinen in den gelösten Zustand

TABELLE 4. Korrigierte Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta_C$  in ppm für die C-Atome Ci (i = 1-12) in den bis jetzt dargestellten  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-yl-nickel(II)-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$  (X =  $\text{PF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$  [1],  $\text{BF}_4$ ,  $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AlBr}_4$  [2],  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$  [3] und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$  [4])

Anion X	LM	T (°C)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12				
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	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				
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	25	77,7	118,4	104,1	24,8	35,2	114,0	123,4	34,7	26,4	118,9	108,5	14,4				
$\text{PF}_6$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	25	77,1	117,2	103,2	23,6	34,4	113,5	121,9	33,5	25,7	117,8	106,8	14,4				
$\text{SbF}_6$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	25	77,8	116,9	102,6	23,0	34,3	112,7	120,9	33,3	25,4	118,0	106,1	14,1				
$\text{BF}_4$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	0	78,2	117,0	100,7	23,0	33,1	110,1	118,5	32,7	24,7	115,8	104,5	13,8				
$\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	-45	79,5	117,5	98,5	23,5	32,6	105,5	115,5	31,6	23,5	113,5	103,5	13,9				
$\text{CF}_3\text{SO}_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	20	79,2	119,7	94,6	24,1	33,4	105,4	113,4	31,0	25,3	111,7	104,8	13,9				
$\text{AlBr}_4$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	20	51,1	105,7	70,8	27,3	33,0	130,9	130,3	32,8	31,7	129,3	124,2	13,0				
Fragment:			$\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}-$			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$			$-\text{CH}=\text{CH}-$			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$			$-\text{CH}=\text{CH}-$			$-\text{CH}_3$

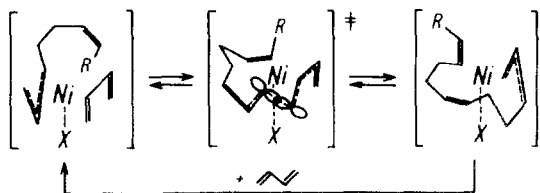


Abb. 7. Katalytischer Zyklus für die 1,4-cis-Polymerisation des Butadiens mit dem anti- $\eta^3$ -Polybutadienyl- $\eta^1$ -cis-Butadien-Nickel(II)-Komplex  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$  als Katalysator.

spricht für eine entsprechende Stabilität der quasi planaren  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Koordination mit der C3-substituierten Allylgruppe in der *syn*-Konfiguration, der nächsten Doppelbindung in der *trans*- und der endständigen Doppelbindung in der *cis*-Konfiguration. Zur Katalyse der Butadienpolymerisation ist eine  $\pi$ -Komplexbildung mit dem Butadien unter Verdrängung der Doppelbindungen vom Nickel erforderlich, die in nennenswertem Ausmaß vermutlich nur durch die relativ stabile  $\eta^1$ -single-*cis*-Koordination des Butadiens erreicht werden kann. Außerdem muß man gemäß der sogenannten *anti-cis*- und *syn-trans*-Korrelation [16] davon ausgehen, daß für die *cis*-Polymerisation, die durch das  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation mit einer Selektivität von über 90% katalysiert wird [17], der katalytisch aktive Butadien-Komplex  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$  in der gleichgewichtsmäßig stets vorhandenen thermodynamisch weniger stabilen *anti*-Form wesentlich reaktiver als der entsprechende *syn*-Komplex ist. Außerdem liegt die nächste Doppelbindung, deren koordinative Mitwirkung bei der Einschubreaktion im Übergangszustand aus energetischen Gründen angenommen werden muß [7,17], in der *cis*-Konfiguration vor, so daß sich der in Abb. 7 formelmäßig wiedergegebene Reaktionsablauf für die *cis*-Polymerisation ergibt. Die energetisch notwendige koordinative Mitwirkung der nächsten Doppelbindung im Übergangszustand der Einschubreaktion könnte aus der *anti*-Konfiguration der Allylgruppe leichter erfolgen und die für die *cis*-Selektivität erforderliche höhere Reaktivität des *anti*-Polybutadienylkomplexes im Vergleich zum *syn*-Komplex erklären. Außerdem wird verständlich, daß die maximal mögliche katalytische Aktivität durch die notwendige  $\eta^1$ -*cis*-Koordination des Butadiens am Nickel unter Verdrängung der Doppelbindungen vom Nickel thermodynamisch begrenzt wird und die Ausbildung des in Abb. 7 formulierten katalytischen Zyklus für die *cis*-Polymerisation in Abhängigkeit von der Struktur des Startkomplexes für die Katalyse eine Initiierungsphase zur Folge haben kann, die sich unter Umständen auch auf die erreichbare Aktivität und Selektivität auswirkt [18].

## 5. Experimentelles

Die 2D-NMR-Experimente wurden an einem 600-MHz Bruker Spektrometer durchgeführt. Aquisitionsparameter:

### TOCSY (total correlations spectroscopy)

Datenpunkte in F2: 2048 Datenpunkte in F1: 256  
 Scans: 8 Dummy Scans: 4  
 Spektrale Breite in beiden Dimensionen: 6,89 ppm (4132 Hz)  
 Transmitterfrequenz: 600, 1395 MHz  
 1. "lange" Mischzeit: 70 ms  
 2. "kurze" Mischzeit: 15 ms  
 Meßzeit: 1 h

### HMQC (heteronuclear multiquantum correlation)

Datenpunkte in F2: 2048 Datenpunkte in F1: 256  
 Scans: 16 Dummy scans: 2  
 Spektrale Breite in F2: 6,89 ppm (4132 Hz)  
 Spektrale Breite in F1: 150 ppm (22637 Hz)  
 Transmitterfrequenz: 600, 1395 MHz  
 Entkopplungsfrequenz ( $^{13}\text{C}$ -Kanal): 150, 916 MHz  
 Meßzeit: 1 h

Für die Messung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren standen ein JEOL JNM-GX-270 (270,2 MHz) und ein Bruker AC-P 200 (200,13 MHz) zur Verfügung. Als Lösungsmittel dienten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , sämtliche Spektren wurden bei RT aufgenommen. Die Herstellung der Lösungen erfolgte unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß, wobei 50–90 mg Substanz in 1 ml Lösungsmittel gelöst und die Lösung über eine G4-Fritte direkt in ein 5 mm NMR-Rohr filtriert wurde.

## Dank

Wir danken Herrn M. Eberstadt aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Kessler im Organisch-Chemischen Institut der TU München für die Aufnahme der 2D-NMR-Spektren. Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. danken wir für die Gewährung eines Stipendiums mit dem ein Forschungsaufenthalt von S. Wache bei Prof. Dr. W.A. Herrmann am Anorganisch-Chemischen Institut der TU München ermöglicht wurde. Herrn Prof. Dr. R. Radeglia von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin-Adlershof sind wir für die Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 327.
- 2 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 403.
- 3 R. Taube und S. Wache, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 431.



- 4 R. Taube und S. Wache, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 5 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, P. Böhme, J. Langlotz und S. Wache, *Makromol. Chem. Chem. Macromol. Symp.*, 66 (1993) 245.
- 6 R. Kempe, J. Sieler, S. Wache und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 241.
- 7 R. Taube, S. Wache, J. Sieler und R. Kempe, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 131.
- 8 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 9 M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2870.
- 10 H. Kessler, M. Gehrke und C. Griesinger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 507; R.R. Ernst, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 817.
- 11 B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 12 H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 13 H. Friebohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1988, S. 74.
- 14 W. Beck und K.-H. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405.
- 15 R.V. Honeychuk und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2869.
- 16 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Zeitschr. THLM*, 29 (1987) 310.
- 17 R. Taube, in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (eds.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1992, S. 19.
- 18 S. Wache, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1993.