



Nickelkatalysierte Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid

**Untersuchungen zum Mechanismus der
Katalysatordeaktivierung sowie zur Steuerung von
Aktivität und Lebensdauer**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

vorgelegt von

MONIKA MAURA LINDNER

aus Velbert

Düsseldorf, im Februar 2010

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Dr. W. KLÄUI

Korreferenten: Prof. Dr. C. GANTER

Prof. Dr. D. STEINBORN

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis Februar 2010 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse, der HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. WOLFGANG KLÄUI ausgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

M. M. LINDNER, U. BECKMANN, W. KLÄUI, *New Nickel Complexes with N,O-Chelate Ligands as Catalysts for the Copolymerisation of Ethene and CO*, **2006**, Xth International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Medlov, Tschechien.

M. M. LINDNER, U. BECKMANN, W. KLÄUI, *Copolymerisation von Olefinen und Kohlenmonoxid mit Nickelkatalysatoren*, **2008**, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland.

M. M. LINDNER, U. BECKMANN, W. KLÄUI, *Copolymerisation of Olefins and Carbon Monoxide with Nickel Catalysts*, **2009**, 11. JCF-Frühjahrssymposium, Essen, Deutschland.

Publikationen:

M. M. LINDNER, U. BECKMANN, E. EICHBERGER, G. J. REIß, W. KLÄUI „*Catalyst Deactivation by β -Hydride Elimination: Olefin and Alkyne Insertion into Nickel(II)-Aryl Bonds.*“, Eur. J. Inorg. Chem., **2010**, 16, 2352-2360.

U. BECKMANN, E. EICHBERGER, M. M. LINDNER, M. BONGARTZ, P. C. KUNZ, „*Modular Routes Towards New N,O-Bidentate Ligands Containing an Electronically Delocalised β -Enaminone Chelating Backbone*“, Eur. J. Org. Chem. **2008**, 24, 4139-4147.

For my family

per aspera ad astra

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. W. KLÄUI möchte ich sehr herzlich für das spannende Thema, ungezählte hilfreiche Diskussionen und Anregungen, das stete Interesse an meinen Ergebnissen sowie die familiäre Atmosphäre im Arbeitskreis danken.

Für die Übernahme des Korreferats gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. C. GANTER und Herrn Prof. Dr. D. STEINBORN.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere den Doktorandinnen und Doktoranden, bedanke ich mich für die ständige Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und das fröhliche Arbeitsklima sowie die schöne Zeit, die wir in und außerhalb der Universität miteinander verbracht haben. Für mannigfaltige fachliche Diskussionen und Unterstützung sowie unterhaltsame, häufig multilinguale Stunden in Büro und Labor geht mein Dank an Herrn Dr. U. BECKMANN. Auch Herrn Dr. P. C. KUNZ danke ich, der mir mit vielen Ratschlägen und anregenden Diskussionen sehr weitergeholfen hat.

Bei Herrn Prof. Dr. W. FRANK bedanke ich mich für die Bestimmung der Kristallstrukturen.

Ich danke Herrn Dr. H. KECK für die Unterstützung bei der Auswertung von GC/MS- und EI-Spektren. Des Weiteren geht mein Dank in der Massenspektrometrie-Abteilung für zahlreiche Spektren an Herrn Dr. P. TOMMES und besonders Herrn R. BÜRCEL für seine Geduld mit unzähligen Peak- und GC-Listen. Bedanken möchte ich mich ebenso bei Herrn Dr. W. PETERS (NMR-Spektroskopie), bei Herrn P. BEHM für seinen Einsatz bei der Messung von NMR-Spektren und bei Herrn D. FRUNZKE für die Aufnahme von etlichen IR-Spektren.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre Verbesserungsvorschläge bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. U. BECKMANN und Herrn Dr. P. C. KUNZ.

Der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES danke ich nicht nur für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts, sondern auch für spannende Stunden, wertvolle Erfahrungen und das Zusammentreffen mit anderen Stipendiaten auf Sommerakademien und Doktorandenforen, die für mich immer sehr motivierend waren.

Man merkt nie, was schon getan wurde.
Man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.

MARIE CURIE

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und theoretische Grundlagen	1
1.1 Polyketone	1
1.1.1 Eigenschaften	2
1.1.2 Verwendung	4
1.1.3 Herstellung	6
1.2 Katalyse mit Nickel	7
1.2.1 Oligomerisierung von Ethen: SHOP – SHELL Higher Olefins Process	8
1.2.2 Polymerisation von Ethen mit Nickelkomplexen	8
1.2.3 Copolymerisation von Ethen und CO mit Nickelkatalysatoren	9
1.3 Zielsetzung	11
2. Ergebnisse und Diskussion	13
2.1 Reaktion der Katalysatorkomplexe 1a und 1b mit ungesättigten Verbindungen	13
2.1.1 β -Hydrideliminierung mit nicht-cyclischen Olefinen und Alkinen	14
2.1.1.1. Reaktion mit 1-Hepten	15
2.1.1.2. Reaktion mit 1-Hepten unter Zusatz von Triphenylphosphan	26
2.1.1.3. Reaktion mit 1-Hexen	29
2.1.1.4. Reaktion mit 2-Hexin	30
2.1.1.5. Reaktion mit 2-Heptin	36
2.1.2 Weitere Reaktionswege	37
2.1.2.1. Zersetzungsreaktion auf der Gaschromatographie-Säule	37
2.1.2.2. Oxidative Zersetzung	39
2.1.2.3. Weitere Substanzen in den Gaschromatogrammen	39
2.1.3 Reaktion der Komplexe mit cyclischen Olefinen	41
2.1.4 Untersuchung der schwerlöslichen Produkte aus der Reaktion mit ungesättigten Verbindungen	42
2.2 Zersetzung in Lösungsmitteln	47
2.2.1 Verhalten der Komplexe 1a und 1b gegenüber Wasser	47
2.2.2 Zersetzung in Chloroform	48
2.3 An die Nitrilgruppe koordinierende Cokatalysatoren: AgBF ₄	49
2.4 Ersatz der Nitrilgruppe am <i>N,O</i> -Chelatliganden durch eine nicht-koordinierende Gruppe	51
2.4.1 Ersatz der Nitrilgruppe durch H: Ligand- und Komplexsynthese	52
2.4.2 Zeitabhängige Katalyseversuche mit [Ni(L ²)MesPPh ₃] (32)	55
2.5 Weitere Nickelkomplexe mit neuen <i>N,O</i> -Chelatliganden	64
2.6 Variation des <i>P</i> -Liganden	71
2.6.1 Übersicht über die <i>P</i> -Liganden	73
2.6.2 Synthese der <i>P</i> -Liganden	78
2.6.3 Herstellung der Katalysatorkomplexe durch Substitution der <i>P</i> -Liganden	80
2.6.4 Synthese ausgehend von Nickeldibromid und dem <i>P</i> -Liganden	88
2.6.5 Einführen des Arylliganden: [NiBrMes(PR ^a R ^b R ^c) ₂]	92
2.6.6 Synthese des Katalysatorkomplexes [Ni(L ¹)MesPR ^a R ^b R ^c]	93
2.6.7 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Nickelkomplexe mit unterschiedlichen <i>P</i> -Liganden	99
2.7 Variation des Arylliganden	100
2.7.1 <i>o,p</i> -Xylyl- und <i>o,o</i> -Xylylkomplex	100

2.7.2	Perfluorierter Arylligand	102
2.8	Mechanistische Untersuchungen zur Insertion von Kohlenmonoxid	104
3.	Schlussfolgerungen und Ausblick	107
4.	Zusammenfassung	109
5.	Summary	114
6.	Experimenteller Teil	119
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	119
6.2	Analytik	119
6.3	Chemikalien	120
6.4	Ligandsynthese	122
6.4.1	Synthese der <i>N,O</i> -Chelatliganden	122
6.4.1.1.	Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxohexansäureester (30) – REFORMATZKI-Reaktion	122
6.4.1.2.	Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxohexansäureester (30) – CLAISEN-Kondensation	123
6.4.1.3.	<i>E</i> -Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-yliden)hexansäureester (31)	124
6.4.1.4.	<i>Z</i> -3,3,4,4,5,5,5-heptafluor-1-(pyrrolidin-2-yliden)pentan-2-on (HL ²)	125
6.4.1.5.	<i>Z</i> -4,4,5,5,6,6,6-Heptafluor-3-oxo-2-(1- <i>p</i> -tolylaminoethyliden)-hexannitril (HL ³)	126
6.4.1.6.	<i>E/Z</i> -3-(2,6-Diisopropylphenylamino)but-2-enitril (37)	127
6.4.1.7.	<i>Z</i> -4,4,5,5,6,6,6-Heptafluor-3-oxo-2-[1-(2,6-diisopropylphenylamino)-ethyliden]-hexannitril (HL ⁴)	128
6.4.2	Synthese der <i>P</i> -Liganden	130
6.4.2.1.	<i>n</i> -Butyldiphenylphosphan P(<i>n</i> -Bu)Ph ₂	130
6.4.2.2.	Di- <i>n</i> -butylphenylphosphan P(<i>n</i> -Bu) ₂ Ph	131
6.4.2.3.	Cyclohexyldiphenylphosphan PCyPh ₂	131
6.4.2.4.	Tri-(<i>o</i> -tolyl)phosphan P(<i>o</i> -Tol) ₃	132
6.4.2.5.	Trimesitylphosphan PMes ₃	133
6.5	Komplexsynthese	134
6.5.1	Synthese der VENANZI-artigen Komplexe [NiBr ₂ (PR ^a R ^b R ^c) ₂]	134
6.5.1.1.	Allgemeine Synthesevorschrift für [NiBr ₂ (PR ^a R ^b R ^c) ₂]	134
6.5.1.2.	Dibromobis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)nickel(II) (50)	134
6.5.1.3.	Dibromobis(di- <i>n</i> -butylphenylphosphan)nickel(II) (51)	135
6.5.1.4.	Dibromobis(<i>n</i> -butyldiphenylphosphan)nickel(II) (52)	135
6.5.1.5.	Dibromobis(triethylphosphit)nickel(II) (53)	136
6.5.1.6.	Dibromobis(triphenylphosphit)nickel(II) (54)	137
6.5.1.7.	Dibromobis(tricyclohexylphosphan)nickel(II) (55)	138
6.5.1.8.	Dibromobis(cyclohexyldiphenylphosphan)nickel(II) (56)	139
6.5.2	Synthese von [NiBrAryl(PR ^a R ^b R ^c) ₂]	139
6.5.2.1.	Bromo(<i>o,p</i> -xylyl)bis(triphenylphosphan)nickel(II)	139
6.5.2.2.	Bromo(<i>o,o</i> -xylyl)bis(triphenylphosphan)nickel(II)	140
6.5.2.3.	Bromopentafluorphenylbis(triphenylphosphan)nickel(II) (65)	140
6.5.2.4.	Allgemeine Synthesevorschrift für [NiBrMes(PR ^a R ^b R ^c) ₂]	141
6.5.2.5.	Bromomesitylbis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)nickel(II) (58)	142
6.5.2.6.	Bromomesitylbis(di- <i>n</i> -butylphenylphosphan)nickel(II) (59)	143
6.5.2.7.	Bromomesitylbis(<i>n</i> -butyldiphenylphosphan)nickel(II) (60)	144

6.5.2.8.	Bromomesitylbis(triethylphosphit)nickel(II) (61)	145
6.5.2.9.	Bromomesitylbis(cyclohexyldiphenylphosphan)nickel(II) (62)	146
6.5.3	Synthese der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L})\text{ArylPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$	147
6.5.3.1.	Allgemeine Synthesevorschrift	147
6.5.3.2.	$[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ (32)	148
6.5.3.3.	$[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (36)	149
6.5.3.4.	$[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ (38)	150
6.5.3.5.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,p-Xyl})\text{PPh}_3]$ (1c)	152
6.5.3.6.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,o-Xyl})\text{PPh}_3]$ (1d)	154
6.5.3.7.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3]$ (1e)	155
6.5.3.8.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]$ (63)	155
6.5.3.9.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]$ (64)	157
6.5.3.10.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ (40)	158
6.5.3.11.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPCyPh}_2]$ (43)	160
6.5.3.12.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ (39) durch Substitution aus 1b	162
6.5.3.13.	Substitutionsreaktionen im NMR-Maßstab: Austausch des <i>P</i> -Liganden an 1b	163
6.5.4	Synthese der Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)nickelkomplexe	165
6.5.4.1.	Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)nickelkomplex $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ (28)	165
6.5.4.2.	Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)nickelkomplex $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ (35)	166
6.6	Katalyseversuche	167
6.6.1	Standarddurchführung der Katalyseversuche	167
6.6.2	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (36)	168
6.6.3	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ (38)	168
6.6.4	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ (39)	168
6.6.5	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]$ (64)	169
6.6.6	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ (40)	170
6.6.7	Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPCyPh}_2]$ (43)	170
6.6.8	Zeitabhängige Katalyseversuche mit $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ (32)	171
6.7	Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator	176
6.7.1	Koordinationsversuch mit AgBF_4	176
6.7.2	Katalyseversuche mit Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator	176
6.8	Reaktion der Katalysatorkomplexe 1a und 1b mit Olefinen und Alkinen	177
6.8.1	Reaktion mit 1-Hepten	179
6.8.1.1.	<i>o</i> -Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in 1-Hepten	179
6.8.1.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in 1-Hepten	181
6.8.1.3.	Reaktion mit 1-Hepten unter Zusatz von Triphenylphosphan	183
6.8.2	Reaktion mit 1-Hexen	183
6.8.2.1.	<i>o</i> -Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in 1-Hexen	183
6.8.2.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in 1-Hexen	185
6.8.3	Reaktion mit 2-Hexin	186
6.8.3.1.	<i>o</i> -Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in 2-Hexin	186
6.8.3.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in 2-Hexin	187
6.8.3.3.	<i>o,p</i> -Xylylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,p-Xyl})\text{PPh}_3]$ (1c) in 2-Hexin	188
6.8.4	Reaktion mit 2-Heptin	190
6.8.4.1.	<i>o</i> -Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in 2-Heptin	190
6.8.4.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in 2-Heptin	191

6.8.5	Reaktion mit Cyclopenten	192
6.8.5.1.	o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Cyclopenten	192
6.8.5.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in Cyclopenten	192
6.8.5.3.	NMR-Experiment zur Insertion von Cyclopenten in die Nickel–Kohlenstoffbindung	192
6.8.6	Reaktion mit Cyclohexen	193
6.8.6.1.	o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Cyclohexen	193
6.8.6.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in Cyclohexen	193
6.9	Zersetzung der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) im Gaschromatographen	193
6.9.1	Zersetzung der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) auf der GC-Säule	193
6.9.2	Zersetzung der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) mit Kieselsäure	194
6.9.2.1.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in Toluol	194
6.9.2.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in Mesitylen	195
6.9.3	Zersetzung des Katalysatorkomplexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) ohne Kieselsäure	195
6.10	Versuche mit dem Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)komplex $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ (28)	195
6.10.1	Lösungsversuch mit dem Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)nickelkomplex (28) durch zusätzliche Nickel(II)ionen	195
6.10.2	Nachweis des Nickel(II)-Ions in 28 mit Diacetyldioxim	196
6.10.3	Nachweis von 28 mit Dicaetyldioxim in den Lösungen aus der Reaktion der Komplexe mit Olefinen und Alkinen	196
6.10.4	Umsetzung von Nickeldichlorid mit dem <i>N,O</i> -Chelatliganden HL ¹ ohne Base	197
6.11	Verhalten der Komplexe 1a und 1b gegenüber Wasser	197
6.11.1	Komplexe in Wasser	197
6.11.2	Komplexe in Wasser/Tetrahydrofuran	198
6.12	Zersetzung in Chloroform	198
6.13	Mechanistische Untersuchungen zur Insertion von Kohlenmonoxid	199
6.13.1	Allgemeine Versuchsvorschrift	199
6.13.2	Tetrachlorethen	200
6.13.2.1.	o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Tetrachlorethen	200
6.13.2.2.	Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (1b) in Tetrachlorethen	200
6.13.2.3.	o,p-Xylylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,p-Xyl})\text{PPh}_3]$ (1c) in Tetrachlorethen	201
6.13.3	o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Allylbromid	201
6.14	Kristallstrukturdaten	201
6.14.1	Nickelkomplex mit am N p-tolylsubstituiertem <i>N,O</i> -Chelatliganden $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (36)	201
6.14.2	Nickelkomplex mit Diisopropylphenylsubstituent am N $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ (38)	202
6.14.3	Nickelkomplex mit Tri-n-butylphosphan $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ (39)	203
6.14.4	Nickelkomplex mit Triethylphosphit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ (40)	204
6.14.5	Nickelkomplex mit Cyclohexyldiphenylphosphan $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPCyPh}_2]$ (43)	205
7.	Literaturverzeichnis	207

8. Ausklapptafel I: Übersicht – Substanznummerierung	215
9. Ausklapptafel II: Übersicht – Substanznummerierung	216

Abkürzungsverzeichnis

a	(lat. annus) Jahr(e)
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Bu	Butyl
CI	(engl. chemical ionisation) chemische Ionisierung
COSY	(engl. correlated spectroscopy) Korrelationspektroskopie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EI	(engl. electron impact) Elektronenstoßionisierung
eq.	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray-Ionisierung
Et	Ethyl
FAB	(engl. fast atom bombardment)
GC	Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
H ₂ dad	Diacetyldioxim, Dimethylglyoxim
HV	Hochvakuum
i	ipso
+I	positiver induktiver Effekt
-I	negativer induktiver Effekt
IR	Infrarot
ⁱ Pr	Isopropyl
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	meta
MALDI	(engl. matrix assisted laser desorption ionisation) matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisierung
VI	

mult	Multipllett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
n	normal
NMR	(engl. nuclear magnetic resonance) kernmagnetische Resonanz
o	ortho
o.L.	ohne Lock
p	para
p.a.	(lat. pro analysi) zur Analyse, höchste Reinheit
Pe	Pentyl
Ph	Phenyl
PK	Polyketon
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quadruplett
qt	Quadruplett vom Triplet
R	beliebiger Rest, beliebiger Substituent
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
sext	Sextett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
tert	tertiär
TON	(engl. turnover number) Umsatzzahl
TOF	(engl. turnover frequency) Umsatzfrequenz
tsext	Triplet vom Sextett
thf	Tetrahydrofuran
tt	Triplet vom Triplet
Tol	Tolyl
X	Halogen
Xyl	Xylyl

1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Angesichts bislang uneingeschränkter Ausbeutung der Ressourcen unserer Erde, zunehmender Umweltverschmutzung sowie des Klimawandels gewinnt Nachhaltigkeit immer mehr an Bedeutung. Daher ist es die Aufgabe der Chemie, an einem nachhaltigen und verantwortungsvollen Umgang mit den vorhandenen Ressourcen mitzuwirken, um die Erde auch für die nach uns kommenden Generationen lebenswert zu erhalten. Nachhaltigkeit sollte in diesem Sinne in allen Bereichen chemischer Produktion und Verarbeitung umgesetzt werden. Dies beginnt bei möglichst erneuerbaren Rohstoffen, reicht über nachhaltige, energieeffiziente Synthesen bis hin zur Vermeidung von Abfallstoffen oder deren Recycling. Die chemische Industrie spielt demnach eine Schlüsselrolle beim Erreichen von Nachhaltigkeit durch die Umsetzung „grüner Chemie“.^[1-5]

Ein wichtiger Punkt bei der Realisierung nachhaltiger chemischer Synthesen ist die Entwicklung neuer Katalysatoren, die eine möglichst hohe Selektivität für die jeweilige Reaktion aufweisen sollten. Katalysatoren sind von großer Bedeutung in der chemischen Industrie, da mehr als 90 % aller Chemikalien während ihrer Herstellung mit einem Katalysator in Berührung kommen. Je nach Art der Katalyse unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Katalyse, die in der chemischen Industrie eine gleichberechtigte Stellung einnehmen. Großtechnische Produkte wie beispielsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure werden häufig heterogenkatalytisch hergestellt, während die Herstellung von Fein-, Basis-, Pharma- und Agrochemikalien meist durch homogene Katalyse erfolgt.^[6-8]

Auch die Entwicklung neuer, ökologisch unbedenklicher und recyclingfähiger Polymere mit verbesserten Eigenschaften sowie deren kostengünstige und nachhaltige Herstellung stellen somit eine große Herausforderung dar.

1.1 Polyketone

Polyketone, thermoplastische Copolymere von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Monomeren, stellen eine Klasse von innovativen Kunststoffen dar, die sich durch

außergewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften auszeichnen. Sie sind sowohl in der Grundlagenforschung als auch industriell von großem Interesse.

Bei Polyketonen unterscheidet man zwischen zwei Klassen, den aliphatischen und den aromatischen Polyketonen (Abb. 1). Aliphatische Polyketone sind aus Kohlenmonoxid und Ethen sowie anderen α -Olefinen wie beispielsweise Propylen aufgebaut, während aromatische Polyketone im Rückgrat aromatische Ringe enthalten.^[9] Als Beispiele für aliphatische Polyketone sind Carilon® von SHELL^[10] und Ketonex® von BP AMOCO^[11] zu nennen, als Beispiele für aromatische Polyketone Victrex® (VICTREX), KetaSpire® und AvaSpire® (SOLVAY ADVANCED POLYMERS) oder Vestakeep® (EVONIK).^[12-15]

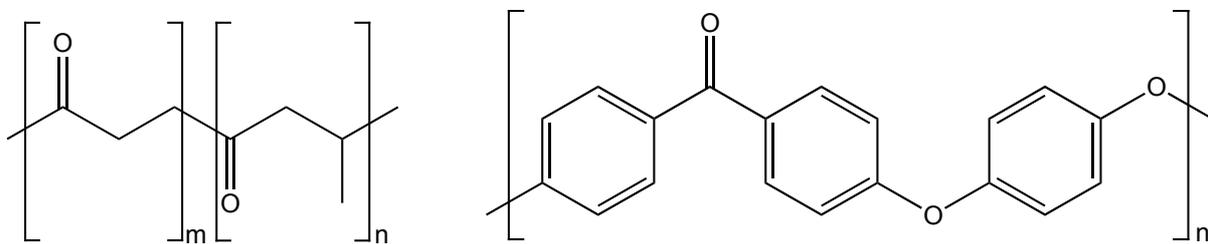


Abb. 1: Beispiele für ein aliphatisches und ein aromatisches Polyketon

Die aliphatischen Polyketone, um die es im Folgenden gehen wird, werden in streng alternierende und nicht-alternierende Copolymere unterteilt. Alternierende Copolymere weisen eine regelmäßige Anordnung der Wiederholungseinheiten auf und setzen sich aus 50 Mol-% Kohlenmonoxid und 50 Mol-% Olefin zusammen. In nicht-alternierenden Copolymeren ist die Anordnung der einzelnen Wiederholungseinheiten statistisch, sie enthalten weniger als 50 Mol-% Kohlenmonoxid.^[16]

1.1.1 Eigenschaften

Zu den Eigenschaften der aliphatischen Polyketone gehören chemische Resistenz gegenüber Säuren, Basen und Lösungsmitteln, Undurchlässigkeit für Kohlenwasserstoffe, ein ungewöhnlich hoher Schmelzpunkt sowie geringer Schwund und gute mechanische Eigenschaften.^[16, 17]

Polyketone sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, sie lösen sich nur in Lösungsmitteln mit hoher Polarität und hoher Acidität wie m-Cresol, o-Chlorphenol und Hexafluorisopropanol sowie in starken Säuren wie Trifluoressigsäure. Die chemische Resistenz der Polyketone ist auf ihre hohe Kristallinität von 30-50 % zurückzuführen, außerdem auf die Tatsache, dass sich das Rückgrat nicht hydrolysieren lässt. Dadurch erweisen sich Polyketone resistent gegenüber Auflösung, Zersetzung und Quellen in einer Vielzahl von Lösungsmitteln und anderen Industrie- und Haushaltschemikalien wie auch verschiedenen wässrigen Umgebungen wie schwachen Säuren oder Lösungen anorganischer Salze. Verglichen mit Polymeren wie Polyamiden, Polyestern und Polycarbonaten ist dies ein Vorteil, da solche Chemikalien sich nachteilig auf deren mechanische Eigenschaften auswirken.^[9, 16] Polyketone sind undurchlässig für Kohlenwasserstoffe und für Gase wie Sauerstoff.^[9] Der Schmelzpunkt lässt sich durch die Anzahl an Propylen-Einheiten in der Polymerkette steuern. Je mehr Propylen enthalten ist, desto niedriger wird der Schmelzpunkt.^[16] Durch geschickte Wahl des Ethen/Propen-Verhältnisses lässt sich auch die Glasübergangstemperatur kontrollieren und damit lassen sich die Eigenschaften des Polymers so steuern, dass man hochkristalline bis weich-flexible Polymere erhält.^[18]

Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen von Gebrauchspolymeren (commodity polymers) wie PE und PVC und Hochleistungskunststoffen mittlerer Leistung (engineering polymers) wie Polyamiden und Polyestern.^[16]

Polyketone sind biokompatibel und lassen durch ihre Zusammensetzung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Gegensatz zu beispielsweise PVC keine ökologisch bedenklichen Abbauprodukte erwarten. Sie können im Sinne „grüner Chemie“ in überkritischem Kohlenstoffdioxid ohne organische Lösungsmittel hergestellt werden.^[19]

Außerdem ist vor allem die Umweltverträglichkeit der Polyketone aufgrund ihrer Bio- und Photoabbaubarkeit zu nennen. Bei der Carbonylgruppe handelt es sich um ein photoaktives Chromophor. Photoabbau verläuft unter Einwirkung von UV-Strahlung durch NORRISH Typ I und Typ II Prozesse (Abb. 2). Allerdings ist bei streng alternierenden Copolymeren aufgrund der Abwesenheit von Methylengruppen in γ -Position der Carbonylgruppen nur Photoabbau nach NORRISH Typ I möglich.^[20-22]

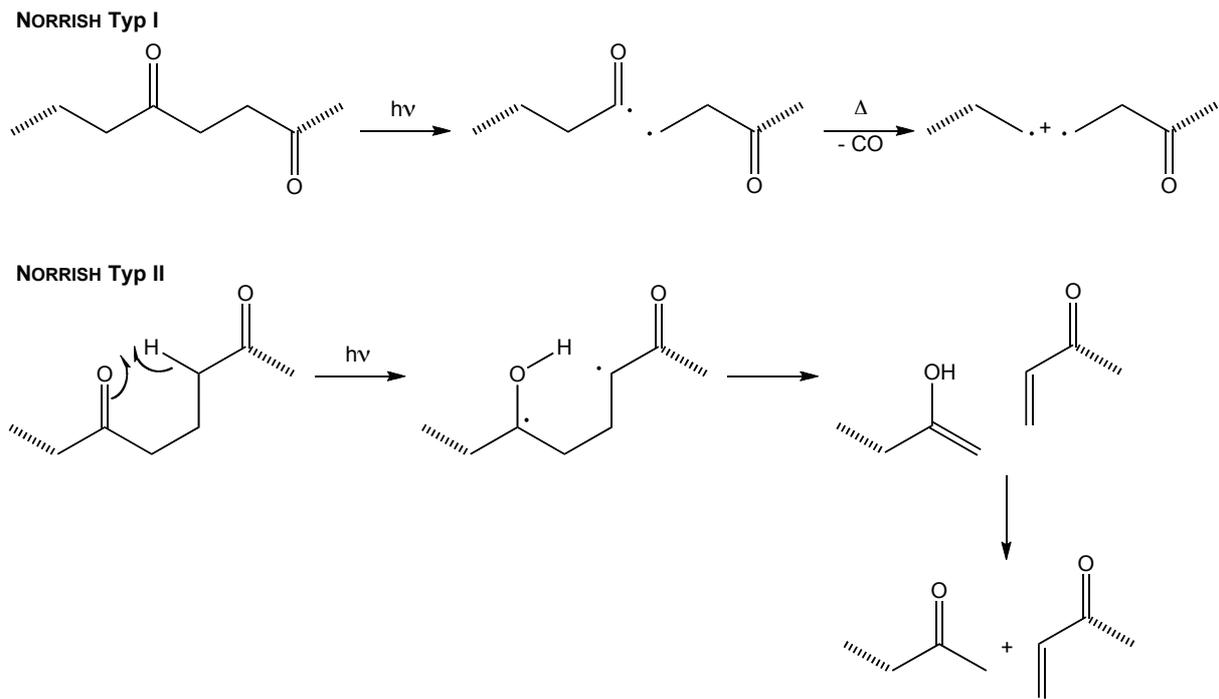


Abb. 2: Photoabbau nach NORRISH Typ I und NORRISH Typ II

Zudem bieten Polyketone durch die Funktionalisierbarkeit an der Carbonylgruppe die Möglichkeit einer Vielzahl von Reaktionen und so die Modifizierung der Eigenschaften. Zu erwähnen sind hier als Beispiele die Umsetzung zu Polyalkoholen durch katalytische Hydrierung, zu Polypyrrolen durch Reaktion mit primären Aminen oder Ammoniak, zu Polyaminen oder Polythiolen durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak oder Schwefelwasserstoffen und zu Polyketalen durch Reaktion mit Alkoholen.^[16] Dies ist auch durch Variation der Art und der Anzahl der Co- und Termonomere möglich, wodurch man eine große Bandbreite unterschiedlicher Polymere erhält.

Hieraus ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, die die Polyketone den Polyolefinen, Polyamiden und Polyacetalen überlegen erscheinen lassen.^[16-18]

1.1.2 Verwendung

Die industrielle Bedeutung dieser neuen Kunststoffklasse ist an der Marktanalyse von FROST & SULLIVAN zu erkennen: „Ein regelrechter Boom ist im Polyketon-Sektor zu erwarten. Hier kamen im vergangenen Jahr innerhalb von sechs Monaten 249 neue Anwendungen auf den Markt, weitere 1380 Produkte sind noch in der Pipeline. Wichtige

Impulse liefern hier vor allem die Absatzmärkte für Elektronik und elektrische Teile, weil sich mit Polyketon unter anderem hochwertige Materialien für Transport und Schutz von Mikrochips und Elektronik herstellen lassen.“^[23]

Aufgrund der für sie typischen Merkmale lassen sich Polyketone auf vielfältige Weise einsetzen und verwenden, zum Beispiel in Bereichen, die sowohl chemische Resistenz und geringe Durchlässigkeit als auch hohe mechanische Elastizität und Abriebresistenz erfordern. So benutzt man Polyketone als Material für Automobilteile, die permanent oder temporär bei höheren Temperaturen mit Kraftstoff in Kontakt kommen, wie Kraftstofftanks oder -zuleitungen, außerdem für elektrische und elektronische Systeme oder Laborzubehör. Industrielle Anwendung finden Polyketone für Container, Behälter, Schläuche und Pipelines sowie Förderbandsysteme und Ventile. Durch ihre chemische Resistenz und Undurchlässigkeit lassen sie sich auch als Schutzüberzüge und zur Beschichtung einsetzen. Die geringe Durchlässigkeit ist vor allem für Anwendungen wichtig, in denen es um die Reduktion der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) in die Umwelt geht. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind Klebstoffe und Verpackungsmaterialien, die sich auch für Nahrungsmittel eignen. Ferner unterstützen bestimmte Modifikationen der Polyketone auf ihrer Oberfläche das Wachstum von menschlichen Knochenmarkzellen, so dass sich Anwendungen in der Medizin ergeben.^[9, 16, 17, 24, 25]

Nicht zuletzt sind Polyketone durch die kostengünstig in großen Mengen erhältlichen Edukte Ethen und Kohlenmonoxid besonders attraktiv.

Ab 1996 wurden Polyketone industriell hergestellt unter den Handelsnamen Carilon®, ein Ethen/Propen/CO-Terpolymer^[10] und Ketonex® von BP AMOCO, ebenfalls ein aliphatisches Terpolymer.^[11, 26] Carilon® wurde von SHELL entwickelt und produziert, die Produktion im Jahr 2000 jedoch eingestellt, da SHELL die Ausrichtung seiner Produktbandbreite änderte.^[27, 28] Mittlerweile wird die Lizenz bei SRI INTERNATIONAL, einem Forschungsinstitut in Silicon Valley, angeboten.^[24] Bezogen wurde die Lizenz inzwischen von der japanischen Firma ASAHI KASEI^[29], die seit 2006 eine Faser aus aliphatischem Polyketon unter dem Namen Cyberlon™ in einer Pilotanlage herstellt. Die Kommerzialisierung war laut Geschäftsplan für 2008 vorgesehen.^[30, 31]

1.1.3 Herstellung

Industriell werden Polyketone mit einem Katalysatorsystem produziert, das auf Palladium basiert und von E. DRENT bei der SHELL OIL COMPANY entwickelt und patentiert wurde.^[32-35] Dieses Katalysatorsystem besteht aus einem Palladiumsalz mit einem 1,3-Bis(diarylphosphan)propan-Liganden und schwach oder nicht koordinierenden Gegenionen (Abb. 3).

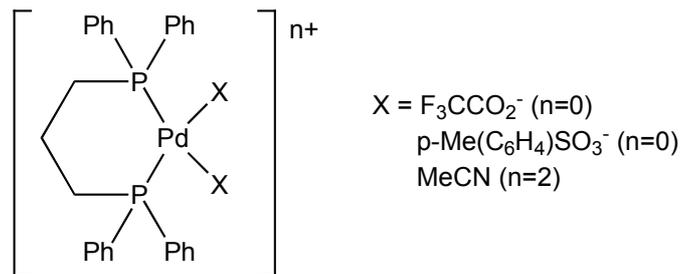


Abb. 3: Palladiumkatalysator für die streng alternierende CO/Ethen-Copolymerisation und die CO/Ethen/Propen-Terpolymerisation^[17]

Als zusätzliche Komponenten eingesetzt werden ein starkes Oxidationsmittel, das die Bildung von katalytisch inaktivem Palladium(0) verhindert, und eine protische Säure, deren konjugierte Base nur schwach an Pd koordiniert. Durchgeführt wird die Synthese in Methanol bei Temperaturen von 80-90 °C und in einem Druckbereich von 30-60 bar CO/Ethen.

Die Effizienzen dieser Palladiumkatalysatoren liegen zwischen 0,3 und 3 kg PK/g Pd/h für die Katalysatoren von SHELL und BP.^[32, 36-38] Mittlerweile konnte die Effizienz durch geringfügige Änderungen auf 280 kg PK/g Pd/h gesteigert werden (ASAHI KASEI).^[39]

Da das teure Edelmetall Palladium im Polyketon verbleibt und nicht mehr für weitere Katalysezyklen eingesetzt werden kann, wird in unserem Institut an Nickelkatalysatoren als preiswerterem Ersatz geforscht. Allerdings ist auch der bislang effizienteste Katalysator **1a** (Abb. 4, streng alternierende Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid mit einer Effizienz von ca. 11.000 g PK/g Ni/20 h) gegenüber den Palladiumkatalysatoren noch nicht konkurrenzfähig.^[19]

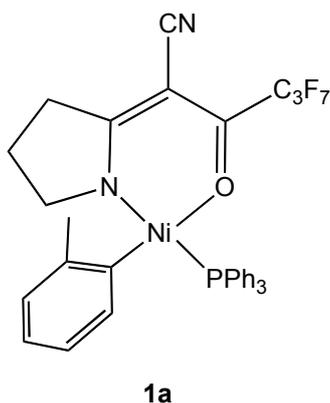


Abb. 4: Bislang effizientester Nickelkomplex für Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid, **1a**

1.2 Katalyse mit Nickel

Bei Nickel handelt es sich um ein wichtiges Katalysatormetall. Abgesehen von Cobalt ist Nickel das wahrscheinlich am häufigsten in der homogenen Übergangsmetallkatalyse verwendete Metall. Nickelverbindungen lassen sich in der asymmetrischen Synthese, für heterogene Katalyse, Kreuzkupplungsreaktionen, Carboxylierungen und Carbonylierungen wie auch in der Reaktion mit Alkenen, Alkinen, Dienen und Allenen einsetzen. Dies ist nicht nur auf den günstigen Preis, sondern auch auf die vielfältigen und unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten und –selektivitäten zurückzuführen, die sich in der Organonickel-Chemie bieten.^[6, 40, 41]

Die metallorganische Geschichte von Nickel begann 1890 mit der Entdeckung von L. MOND, dass metallisches Nickel bei Raumtemperatur mit Kohlenmonoxid zu gasförmigem Nickeltetra-carbonyl reagiert, das sich bei 180 °C wieder in die Edukte zersetzt. Dies wird heute noch im MOND-Prozess zur Reinigung von Nickelmetall eingesetzt. Nickel ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur und Normaldruck mit gasförmigem Kohlenmonoxid reagiert. Beeindruckt durch die Demonstration von MOND notierte ein Zeitgenosse: „MOND gave wings to a metal.“^[40, 41]

1.2.1 Oligomerisierung von Ethen: SHOP – SHELL Higher Olefins Process

Einer der wichtigsten katalytischen Prozesse mit großer industrieller Bedeutung, der mit Nickelkomplexen durchgeführt wird, ist der SHELL Higher Olefins Process, SHOP. Die weltweite Produktionskapazität für diesen Prozess beläuft sich auf mehr als 10^6 t/a für die Herstellung von linearen α - und internen Olefinen mit einer Kettenlänge zwischen acht und zwanzig Kohlenstoffatomen. Entwickelt wurde der SHOP-Prozess ab 1965 von W. KEIM bei der SHELL OIL COMPANY. Dabei werden Oligomerisierung von Ethen, katalysiert mit dem in Abb. 5 gezeigten Nickelkomplex **2**, sowie Isomerisierung und Olefinmetathese kombiniert.

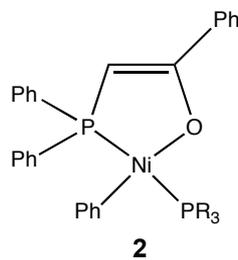


Abb. 5: SHOP-Katalysator **2**

Bei der Ethen-Oligomerisierung wird Ethen in die Nickel–Kohlenstoffbindung von **2** insertiert, woraufhin sich unter β -Hydrideliminierung der eigentliche Katalysator, ein Hydrid-Komplex, bildet. Durch mehrfache Insertion von Ethen in die Nickel–Wasserstoffbindung und anschließende β -Hydrideliminierung werden dann die α -Olefine synthetisiert. Die Insertion ist hierbei schneller als die β -Hydrideliminierung.^[40, 42, 43]

1.2.2 Polymerisation von Ethen mit Nickelkomplexen

Mit ähnlichen Nickelkomplexen wie **2**, die anstelle eines *P,O*-Chelatliganden einen *N,O*-Chelatliganden enthalten, kann Ethen auch polymerisiert werden. Eine Reihe von Nickelkomplexen, die die Polymerisation von Ethen katalysieren, hat M. BROOKHART publiziert, zwei Beispiele, **3** und **4**, sind in Abb. 6 dargestellt.^[44-48]

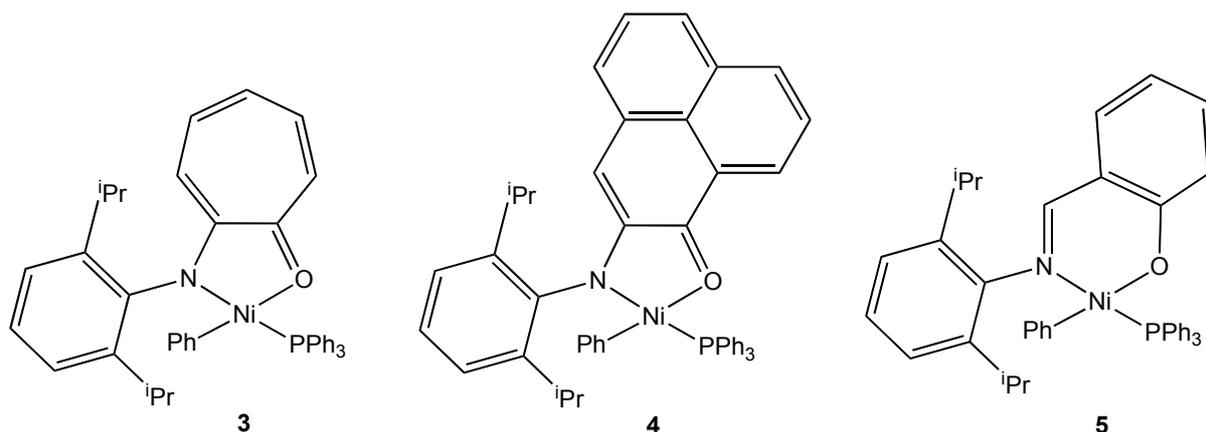


Abb. 6: Nickelkomplexe von BROOKHART (**3** und **4**) sowie GRUBBS (**5**) für die Polymerisation von Ethen

BROOKHART konnte zeigen, dass ein *N,O*-Chelatligand mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom die katalytische Aktivität der Komplexe **3** und **4** deutlich erhöht.^[44, 45] Wichtig ist außerdem, dass der *N,O*-Chelatligand mit dem Nickelatom einen Fünfring bildet, da der Vergleich mit einem ähnlichen Komplex von GRUBBS, **5** (Abb. 6), zeigt, dass die Komplexe **3** und **4** katalytisch deutlich aktiver sind.^[44, 49] Dies ist auch von Katalysatoren des SHOP-Typs bekannt, bei denen der Übergang von einem Fünfring-Chelat zu einem Sechsring-Chelat bei ansonsten homologen Komplexen zu einem Verlust einer Größenordnung an Oligomerisationsaktivität führt.^[50]

1.2.3 Copolymerisation von Ethen und CO mit Nickelkatalysatoren

Bislang konzentriert sich die Forschung, wie in Kapitel 1.1.3 erwähnt, im Wesentlichen auf Palladiumkatalysatoren für die Copolymerisation von Olefinen mit Kohlenmonoxid. Verglichen damit ist die bisher zu Nickel-basierten Katalysatorsystemen veröffentlichte Literatur wenig umfangreich.

1951 fanden REPPE und MAGIN, dass man mit $K_2[Ni(CN)_4]$ in Wasser als Katalysatorsystem unter drastischen Reaktionsbedingungen niedrig schmelzende CO/Ethen-Oligomere erhält.^[51] Der nächste Schritt in der Katalysatorentwicklung führte zu $(Bu_4N)_2[Ni(CN)_4]$, das von SHRYNE und HOLLER mit *p*-Toluolsulfonsäure in Hexafluor-isopropanol oder *m*-Cresol verwendet wurde.^[52] Diese Katalysatoren wiesen jedoch nur eine geringe Polymerisationsaktivität auf.

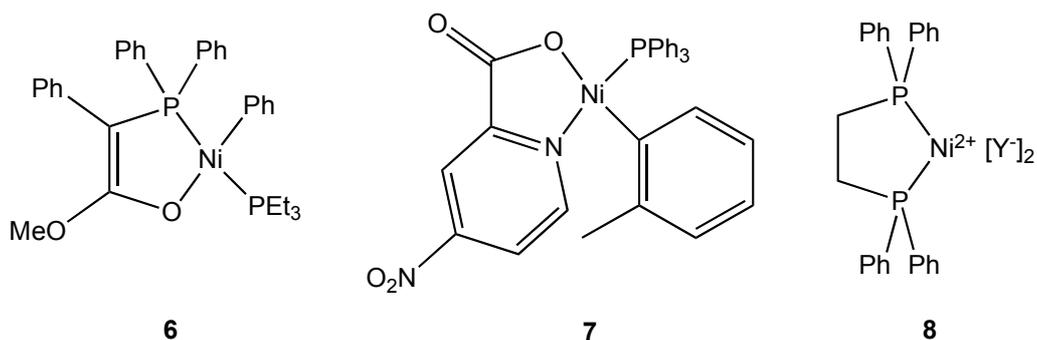


Abb. 7: Nickelkatalysatoren von KLABUNDE und ITTEL (**6**), CAVELL und KEIM (**7**), DRENT (**8**)

Etwas bessere Ergebnisse erzielten KLABUNDE und ITTEL mit quadratisch-planaren Nickelkomplexen wie **6** (Abb. 7). Sie erhielten Blockcopolymerer von Ethen und Ethen/CO, da die Polymerisation bei diesem Katalysatorsystem zunächst mit Ethen gestartet werden muss, bevor Kohlenmonoxid zugegeben wird. Ist das CO aufgebraucht, setzt sich die Polymerisation von Ethen fort. Der große Nachteil ist hier, dass CO als Katalysatorgift wirkt.^[53, 54] Dies ist auch bei den Katalysatoren von CAVELL und KEIM der Fall, die anstelle eines *P,O*- einen *N,O*-Chelatliganden verwendeten (**7**).^[55] DRENT forschte an Komplexen mit bidentaten *P,P*-Chelatliganden ähnlicher Struktur (Abb. 7, **8**).^[35, 56]

1998 wurde in unserem Arbeitskreis ein Nickel(II)-Komplex mit einem Trispyrazolylborat-Liganden [Ni(o-Tol)PPh₃Tr^{Ph}] (**9**) entdeckt, der die streng alternierende Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid katalysiert (Abb. 8).^[57]

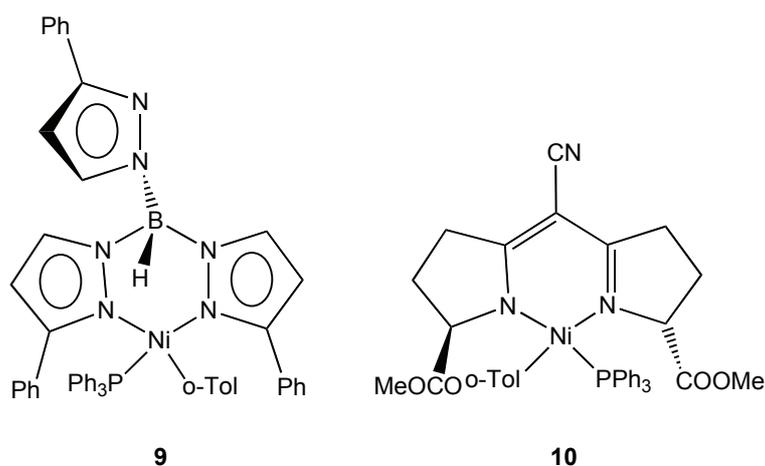


Abb. 8: Nickelkomplexe mit zweizähligen *N,N*-Chelatliganden **9** und **10**

Bei diesem Katalysator kann sofort CO aufgepresst werden, ohne dass es zu einem Aktivitätsverlust kommt.

Die darauffolgende Entwicklung führte über zweizählige *N,N*-Chelatliganden des Semi-corrin-Typs (**10**) zu Pyrrolidino-Enaminonen als *N,O*-Chelatliganden. Deren Nickel(II)-Komplexe, wie **1a** (Abb. 4), katalysieren die alternierende Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid effizienter als alle bisher bekannten Nickelkomplexe.^[19]

Abgesehen von dem bislang effizientesten Katalysator aus unserer Arbeitsgruppe (Abb. 4) gab es in letzter Zeit keine neuen Veröffentlichungen zu Nickelkatalysatoren für die Copolymerisation von Olefinen mit CO, obwohl Nickel die bisher vielversprechendste Alternative zu dem teureren Palladium darstellt.

1.3 Zielsetzung

Um den Mechanismus der Katalyse sowie die Einflüsse der einzelnen Substituenten im Komplex zu verstehen und so einen effizienteren Katalysator für die Synthese von Polyketonen zu finden, wurden ausgehend von dem oben gezeigten Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** (Abb. 4) durch Variation der Substituenten R am *N,O*-Chelatliganden (Abb. 9) sowie des Arylliganden Komplexe mit neuen Liganden entwickelt.^[58]

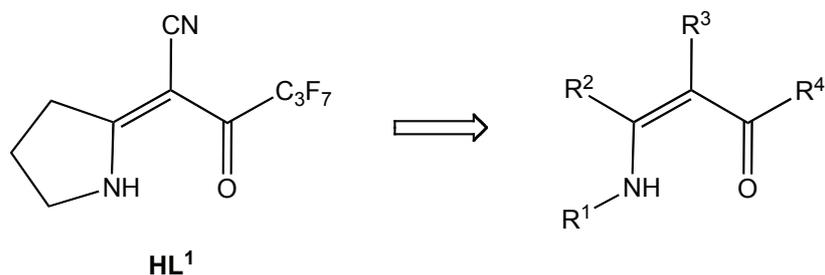


Abb. 9: Variation des *N,O*-Chelatliganden

Dieses System des „Baukasten-Liganden“ bietet zahlreiche Möglichkeiten, den *N,O*-Chelatliganden zu modifizieren und die Eigenschaften an jeder Stelle des Liganden genau einzustellen.^[59] Die Stabilität des Komplexes ist entscheidend von der Art des

Arylliganden abhängig, wie verschiedene Untersuchungen im Rahmen meiner Diplomarbeit zeigten.^[58] Allerdings hat sich bei diesen Arbeiten gezeigt, dass eine Richtung, welche Veränderungen am Katalysator die CO- bzw. die Etheninsertion begünstigen und letztlich eine Steigerung der Effizienz mit sich bringen, zur Zeit noch nicht zu erkennen ist. Das Problem stellt sich viel komplexer dar, als zu erwarten war, und ist über eine systematische Variation der Substituenten nicht in akzeptabler Zeit zu lösen.

Bei der Optimierung des Katalysators hin zu höherer katalytischer Aktivität für die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid werden daher verschiedene Fragestellungen aufgeworfen.

Zum einen stellt sich die Frage nach der Lebensdauer des Katalysators. Worin liegen die Ursachen für eine geringe Lebensdauer? Wie lässt sich die Lebensdauer verlängern? Dies wiederum führt zu der Frage nach den Zersetzungswegen des Katalysators. Hier ist herauszufinden, auf welche Art und Weise sich der Komplex zersetzt und wie sich das verhindern lässt. Zum anderen besteht das Problem in der im Vergleich zu den Palladiumkomplexen zu niedrigen katalytischen Aktivität. Um den Nickelkatalysator optimieren zu können, müssen die Einflüsse der unterschiedlichen Liganden untersucht werden. Zusätzlich zu den Substituenten R am *N,O*-Chelatliganden und dem Arylliganden lässt sich auch der *P*-Ligand ($\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$) sterisch und elektronisch variieren, so dass sich das Konzept des „Baukasten-Liganden“^[59] auf den „Baukasten-Komplex“ erweitern lässt (Abb. 10).

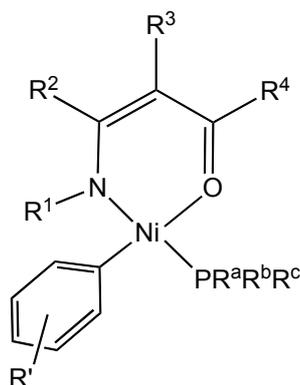


Abb. 10: Allgemeine Strukturformel des Nickelkomplexes

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Reaktion der Katalysatorkomplexe **1a** und **1b** mit ungesättigten Verbindungen

Um die Zersetzungswege des Nickelkatalysators aufzuklären, wurden die Reaktionen der Komplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** ^[19] und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** ^[60] (Abb. 11) mit aliphatischen Olefinen und Alkinen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und die daraus resultierenden Produkte untersucht.

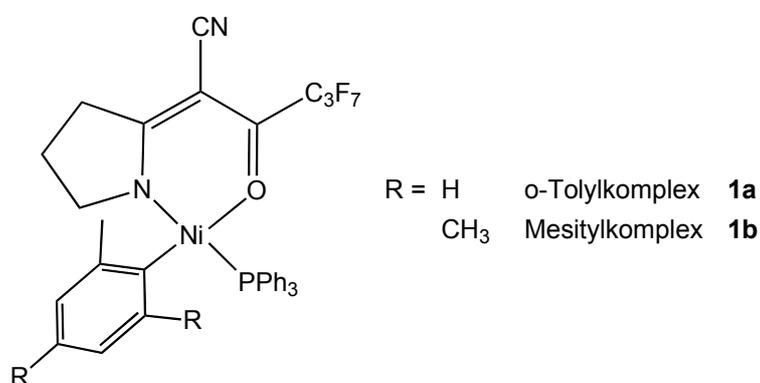


Abb. 11: Untersuchte Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b**

Die beiden Komplexe **1a** und **1b** reagieren verhältnismäßig schnell mit ungesättigten, aliphatischen Verbindungen. Untersucht wurde die Reaktion mit verschiedenen bei Raumtemperatur flüssigen Olefinen und Alkinen. Zum Einsatz kamen 1-Hepten, 1-Hexen, 2-Hexin, 2-Heptin sowie Cyclopenten und Cyclohexen. Der Reaktionsmechanismus, der zu den gefundenen Produkten führt, konnte aufgeklärt werden.

Beim Lösen der Komplexe **1a** und **1b** in den genannten Verbindungen erhält man eine klare, gelbe Lösung. Diese entfärbt sich durch Reaktion des Komplexes mit den ungesättigten Substanzen mit der Zeit und wird trüb, abhängig von der Verbindung und den Reaktionsbedingungen innerhalb weniger Stunden, Tage oder erst nach Monaten.

Hierbei bestätigt sich zum einen erneut die Beobachtung, dass der Mesitylkomplex **1b** deutlich stabiler ist als der o-Tolylkomplex **1a**, da die Zersetzung von **1b** zum Teil we-

sentlich länger als die von **1a** dauert (vgl. ^[61]). Zum anderen sind die Reaktionsbedingungen von Bedeutung, da die Zersetzung in allen ungesättigten Verbindungen mehr Zeit in Anspruch nimmt, wenn diese vor der Verwendung entgast wurden und die Reaktion unter inerten Bedingungen durchgeführt wurde.

Der helle Niederschlag wurde durch Zentrifugieren oder Filtrieren mit einem Mikrofilter von der überstehenden, farblosen Lösung getrennt. Die Lösung wurde nach Entfernen des Niederschlags mit Hilfe von GC/MS-Spektrometrie untersucht, wodurch der Mechanismus der Zersetzung aufgeklärt werden konnte. Anhand der GC/MS-Spektren ließ sich ebenfalls feststellen, dass die Zersetzung in cyclischen (Cyclopenten und Cyclohexen) und nicht-cyclischen (1-Hepten, 1-Hexen, 2-Hexin, 2-Heptin) ungesättigten Verbindungen mechanistisch über unterschiedliche Wege verläuft.

Aufgrund der geringen Konzentration der Lösungen sowie des großen Überschusses an verwendetem Olefin bzw. Alkin bot die GC/MS-Spektrometrie die einzige Möglichkeit zur genaueren Untersuchung der Lösungen.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse aus der Analyse der Lösung vorgestellt sowie anschließend die aus der Analyse des Niederschlags.

2.1.1 β -Hydrideliminierung mit nicht-cyclischen Olefinen und Alkinen

Im Fall der nicht-cyclischen Olefine bzw. Alkine findet eine β -Hydrideliminierung durch Insertion des Olefins/Alkins in die Aryl-Nickelbindung bei Raumtemperatur statt, die sich mittels der β -Hydrideliminierungsprodukte in den GC/MS-Spektren nachweisen lässt. Dies ist vergleichbar mit der Oligomerisierung nach SHOP, bei der Ethen in die im ersten Schritt gebildete Nickel-Hydridbindung insertiert wird. Das α -Olefin wird dann über β -Hydrideliminierung freigesetzt.^[40, 42] Im Gegensatz zu den Katalysatoren des SHOP-Typs werden die Komplexe **1a** und **1b** nach der ersten Insertion des Olefins bzw. Alkins durch die β -Hydrideliminierung deaktiviert. β -Hydrideliminierungen bei Übergangsmetall-Alkylkomplexen sind in der Literatur seit längerem bekannt^[43, 62], mechanistische Untersuchungen wurden zum Beispiel an Platinkomplexen durchgeführt.^[63-66]

2.1.1.1. Reaktion mit 1-Hepten

Bei der Reaktion mit 1-Hepten können, wie aus den Reaktionsmechanismen in Abb. 12 und Abb. 13 ersichtlich ist, durch die β -Hydrideliminierung insgesamt fünf verschiedene Isomere entstehen. Dies ist abhängig davon, wie das 1-Heptenmolekül vor der Insertion in die Nickel–Kohlenstoffbindung gegenüber dem Nickelzentrum und dem Arylliganden orientiert ist.

Im ersten Fall wird 1-Hepten so in die Bindung eingeschoben, dass das Kohlenstoffatom C1 des 1-Heptenmoleküls an Nickel bindet und C2 an die Arylgruppe (Abb. 12). Hier kann nur das Wasserstoffatom an C2 eliminiert werden und es entsteht ein Isomer mit terminaler Doppelbindung (**11a**, **11b**).

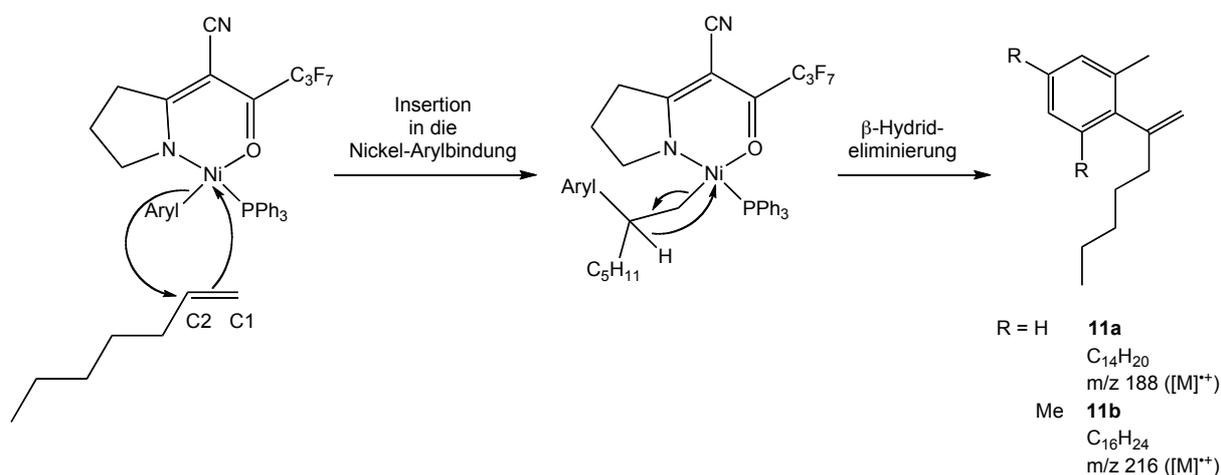


Abb. 12: Mechanismus der β -Hydrideliminierung in 1-Hepten, Insertion des 1-Heptenmoleküls unter Bindung des Atoms C1 an das Nickelatom

Im zweiten Fall ist es umgekehrt, es bindet also C2 an Nickel und C1 an die Arylgruppe (Abb. 13), so dass zwei Möglichkeiten der Eliminierung bestehen, entweder wird eins der Wasserstoffatome an C1 oder eines an C3 des ursprünglichen Heptenmoleküls eliminiert. Hieraus bilden sich die Isomere **12a** und **13a** bzw. **12b** und **13b** mit interner Doppelbindung, von denen jeweils zwei *E/Z*-Isomere möglich sind.

Die beiden Möglichkeiten der Eliminierung sind in Abb. 13 mit **A** und **B** gekennzeichnet.

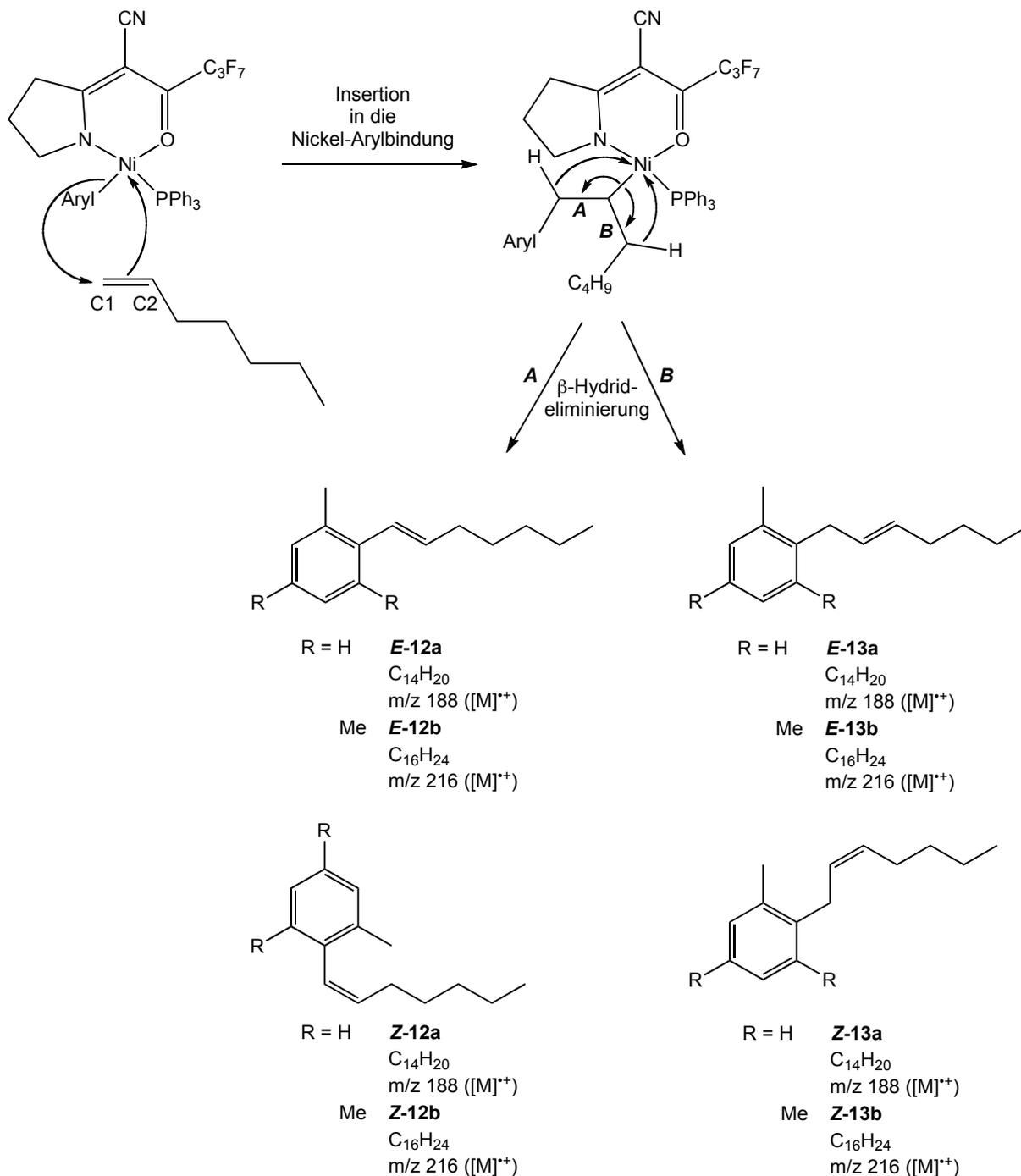


Abb. 13: Mechanismus der β -Hydrideliminierung in 1-Hepten, Insertion des 1-Heptenmoleküls unter Bindung des Atoms C2 an das Nickelatom

Alle fünf erwarteten Isomere konnten im Gaschromatogramm der Reaktion des o-Tolylkomplexes **1a** mit 1-Hepten (Abb. 20) gefunden und anhand von EI-Massenspektren identifiziert werden. Die verschiedenen Isomere sind im Gaschromatogramm mit unterschiedlichen Retentionszeiten zu finden und zeigen alle ein EI-Massenspektrum mit dem gleichen Molekülion m/z 188 ([M]⁺⁺). Vier dieser Massenspek-

16

tren unterscheiden sich nur in der Intensität der Fragmente, während das fünfte ein anderes Fragmentierungsmuster zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der fünften Verbindung um das Isomer **11a** handelt, während die anderen vier Massenspektren den vier Isomeren **E-12a**, **Z-12a**, **E-13a** und **Z-13a** zuzuordnen sind. Diese Zuordnung wird im Folgenden anhand der Massenspektren erläutert.

Obwohl die Isomere **12a** und **13a** sich durch die Position der Doppelbindung in der Alkylkette unterscheiden, zeigen die Massenspektren identische Fragmentierungsmuster, lediglich die Intensität der Fragmente ist verschieden. Dies lässt eine Zuordnung der Massenspektren zu den einzelnen Isomeren nicht zu. In der Literatur findet sich jedoch eine Erklärung für dieses Phänomen.^[67] GERRARD und DJERASSI untersuchten 1969 die EI-Massenspektren einer Reihe isomerer 1-Phenylheptene und fanden, dass es bei allen untersuchten 1-Phenylheptenen zur Migration der Doppelbindung durch Elektronenstoßionisierung kommt und sie daher gleiche Massenspektren zeigen. Dieses Verhalten ist typisch für isomere Monoolefine.

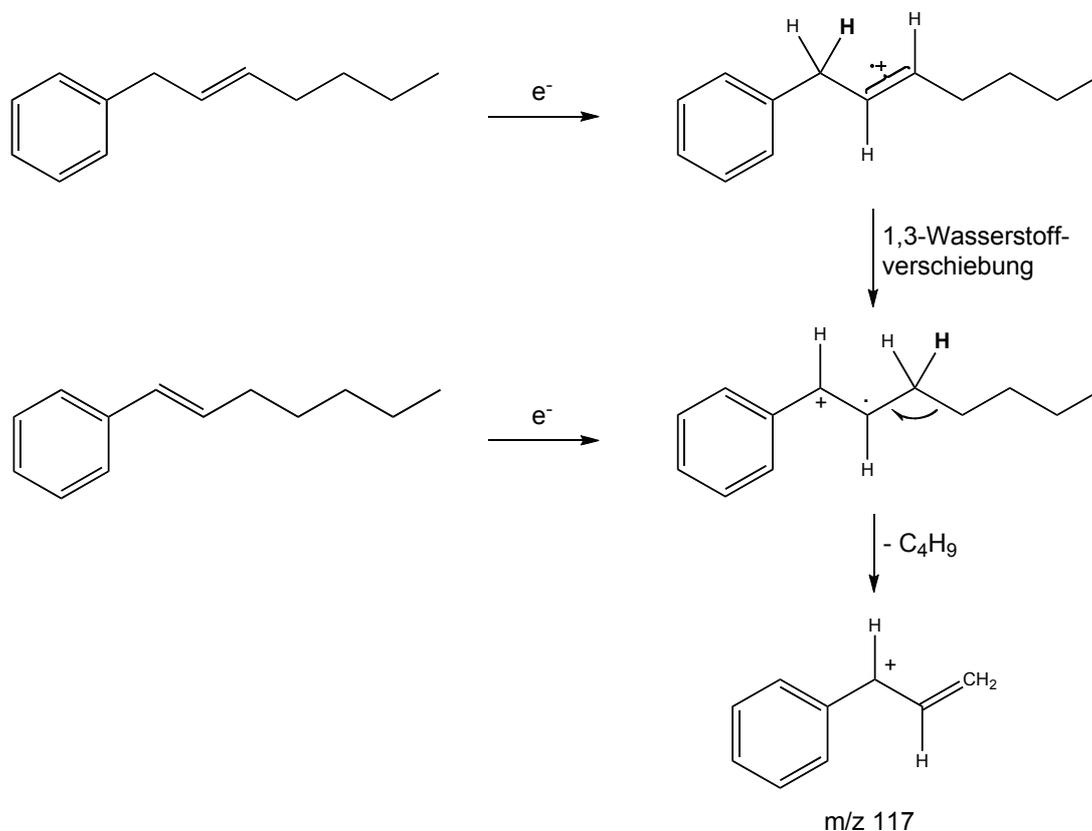


Abb. 14: Umlagerung des Molekülions nach GERRARD und DJERASSI^[67]

Es gibt allerdings keine Evidenz für die Position des ungepaarten Elektrons.

So entsteht zum Beispiel der Basispeak $[M-C_4H_9]^+$ dieser Spektren durch eine Umlagerung des Molekülions, die eine 1,3-Wasserstoffverschiebung beinhaltet (Abb. 14). Aus diesem Grund findet man im Massenspektrum von **12a** keinen Peak für $[M-C_5H_{11}]^+$, ebenfalls indirekte Evidenz für den Umlagerungsprozess. Am auffälligsten in diesen Spektren ist der Umlagerungspeak $[M-C_5H_{10}]^+$, für den GERRARD und DJERASSI drei verschiedene Zerfallswege postulierten, unter anderem den Transfer einer Phenylgruppe zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Dieser Peak entspricht in dem hier vorliegenden Fall dem Fragment $m/z = 118$, das in allen vier Massenspektren der Isomere **12a** und **13a** vorkommt.

Als Beispiel diene das in Abb. 15 dargestellte EI-Massenspektrum, mit dem sich die vier Isomere der β -Hydrideliminierungsprodukte von **1a** in 1-Hepten, *E*-**12a**, *Z*-**12a**, *E*-**13a** und *Z*-**13a** mit Aryl = *o*-Tolyl, eindeutig charakterisieren lassen.

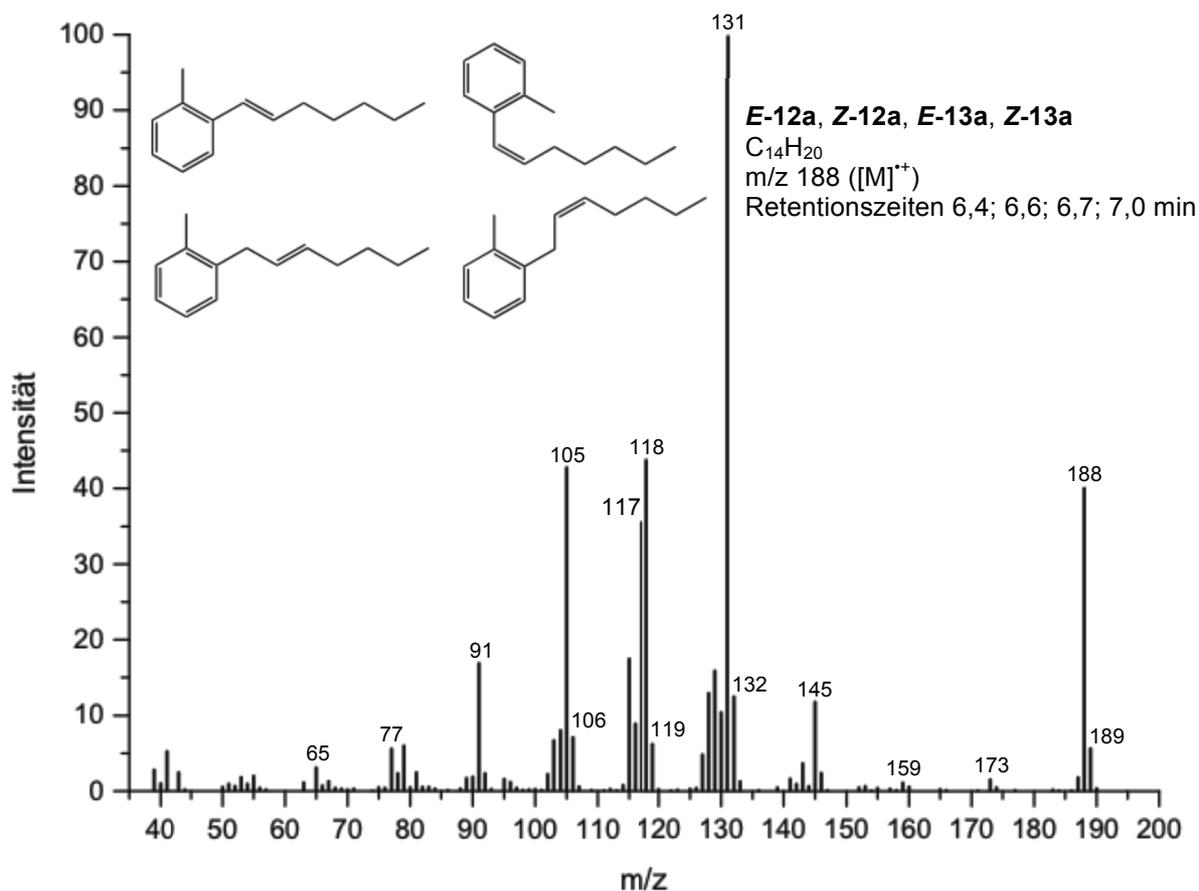


Abb. 15: Eines der EI-Massenspektren der β -Hydrideliminierungsprodukte **12a** und **13a** aus der Reaktion von **1a** mit 1-Hepten als Beispiel

Deutlich zu erkennen ist der Peak des Molekülions $[M]^{*+}$ mit $m/z = 188$, aus dem sich eine Summenformel von $C_{14}H_{20}$ ergibt. Der danebenliegende Isotopenpeak des ^{13}C -Isotops mit $m/z = 189$ entspricht 13,6 % des Signals für das Molekülion, also 14 Kohlenstoffatomen, wodurch die berechnete Summenformel bestätigt wird. Aus der Summenformel lässt sich der r+d-Wert (oder auch R-Wert) berechnen, der die Anzahl der Doppelbindungen und Ringe in einem Molekül $C_cH_hN_nO_o$ angibt (Gl. 1).

$$\text{Gl. 1: } R = \frac{(2c + 2) - (h - n)}{2}$$

Der r+d-Wert beträgt in diesem Fall 5 und weist demnach auf einen Ring und vier Doppelbindungen (drei Doppelbindungen im aromatischen Ring) hin, was mit den β -Hydrideliminierungsprodukten **12a** und **13a** übereinstimmt. Durch Alkylspaltung^[68] entstehen die Fragmente $[M-Me]^+$ ($m/z = 173$), $[M-Et]^+$ (159), $[M-Pr]^+$ (145) sowie $[M-Pe]^+$ (117). Der Basispeak $[M-Bu]^+$ bei $m/z = 131$ kommt nicht nur durch Alkyl-, sondern auch durch Allylspaltung^[68, 69] zustande, die exemplarisch in Abb. 16 und Abb. 17 gezeigt werden.

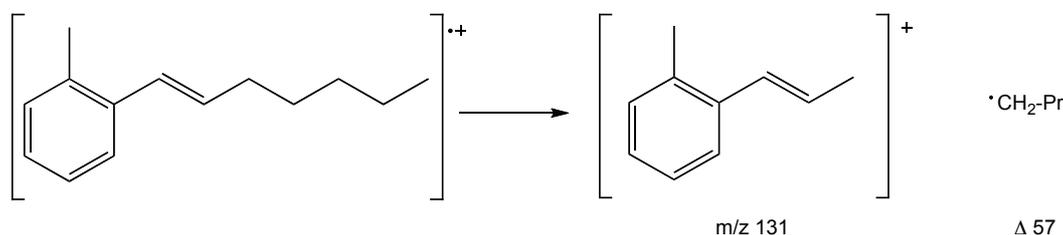


Abb. 16: Alkylspaltung bei der Fragmentierung von **12a**

Ebenfalls nachweisen lässt sich eine MCLAFFERTY-Umlagerung^[68, 69] (vgl. Abb. 18), die zu den Bruchstücken $m/z = 132$ und 106 führt. Die Schlüsselbruchstücke $m/z = 51, 65, 77, 91, 105$ und 119 deuten auf ein Alkylbenzol hin, genauer gesagt den Arylsubstituenten. Diese Fragmentierung stimmt mit dem EI-Massenspektrum einer entsprechenden Verbindung in der Literatur überein, 1-Phenylhept-1-en^[70], die sich lediglich durch das Fehlen der Methylgruppe am aromatischen Ring von den hier beschriebenen Molekülen unterscheidet.

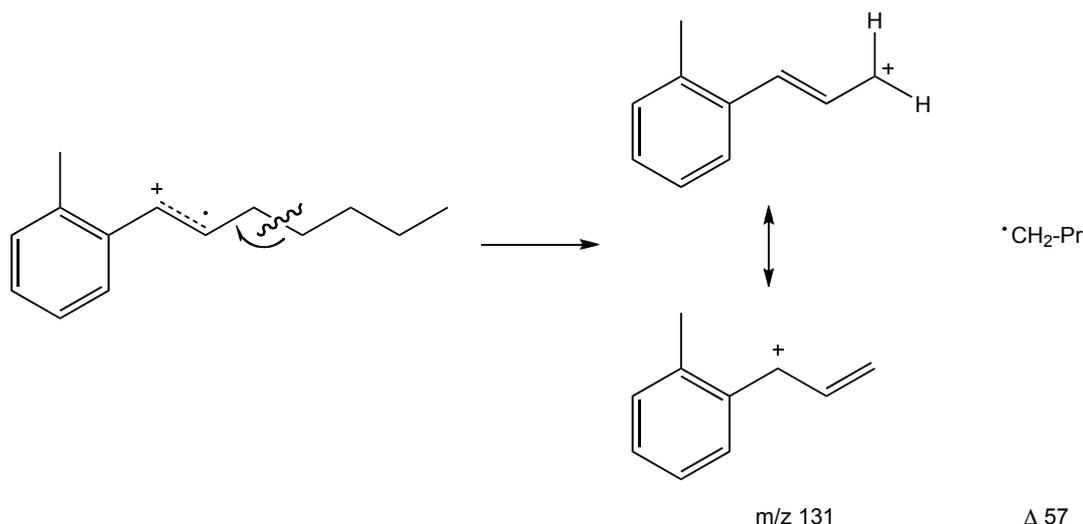


Abb. 17: Allylsplaltung bei der Fragmentierung von **12a**

Die EI-Massenspektren der Isomere des β -Hydrideliminierungsprodukts von $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPH}_3]$ **1b** in 1-Hepten, **12b** und **13b**, lassen sich analog der hier beschriebenen Auswertung interpretieren. Fragmentierungsmuster und Massendifferenzen entsprechen sich, sie sind lediglich um die Differenz der Masse zweier Methylgruppen verschoben.

Das EI-Massenspektrum des Isomers **11a** zeigt ein anderes Fragmentierungsmuster (Abb. 19). Die molare Masse ist mit 188 g/mol die gleiche, wie auch die Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, aus der sich ebenfalls ein $r+d$ -Wert von 5 ergibt. Der Basispeak mit $m/z = 132$ wird bei diesem Molekül jedoch durch eine MCLAFFERTY-Umlagerung hervorgerufen. Dabei findet eine 1,5-Wasserstoffverschiebung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand mit anschließender β -Spaltung statt, wobei ein Radikalkation entsteht (Abb. 18). Voraussetzung für eine MCLAFFERTY-Umlagerung ist ein Wasserstoffatom in γ -Stellung zur Doppelbindung.^[68]

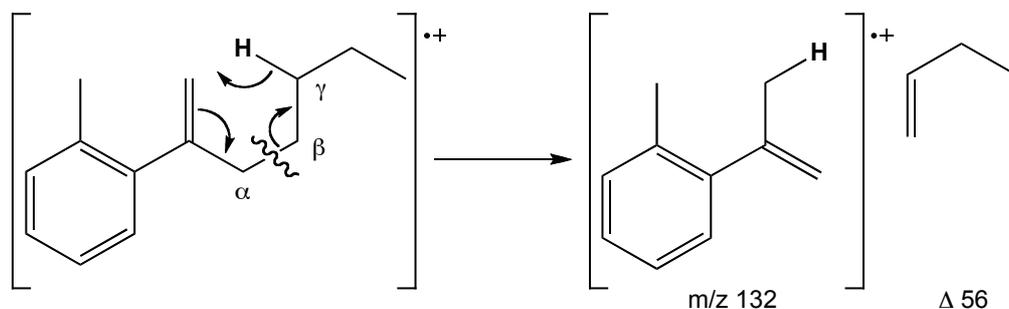


Abb. 18: MCLAFFERTY-Umlagerung bei der Fragmentierung von **11a**

Die Fragmente $[M-Me]^+$ ($m/z = 173$), $[M-Et]^+$ (159), $[M-Pr]^+$ (145) sowie $[M-Bu]^+$ (131) kommen durch Alkylspaltung zustande, $[M-Pe]^+$ (117) durch Allylspaltung. Die Massendifferenzen stimmen mit der Literatur überein^[71], in der das Massenspektrum eines ähnlichen Moleküls, dem nur die Methylgruppe am Benzolring fehlt, 2-Phenylhept-1-en, beschrieben ist.

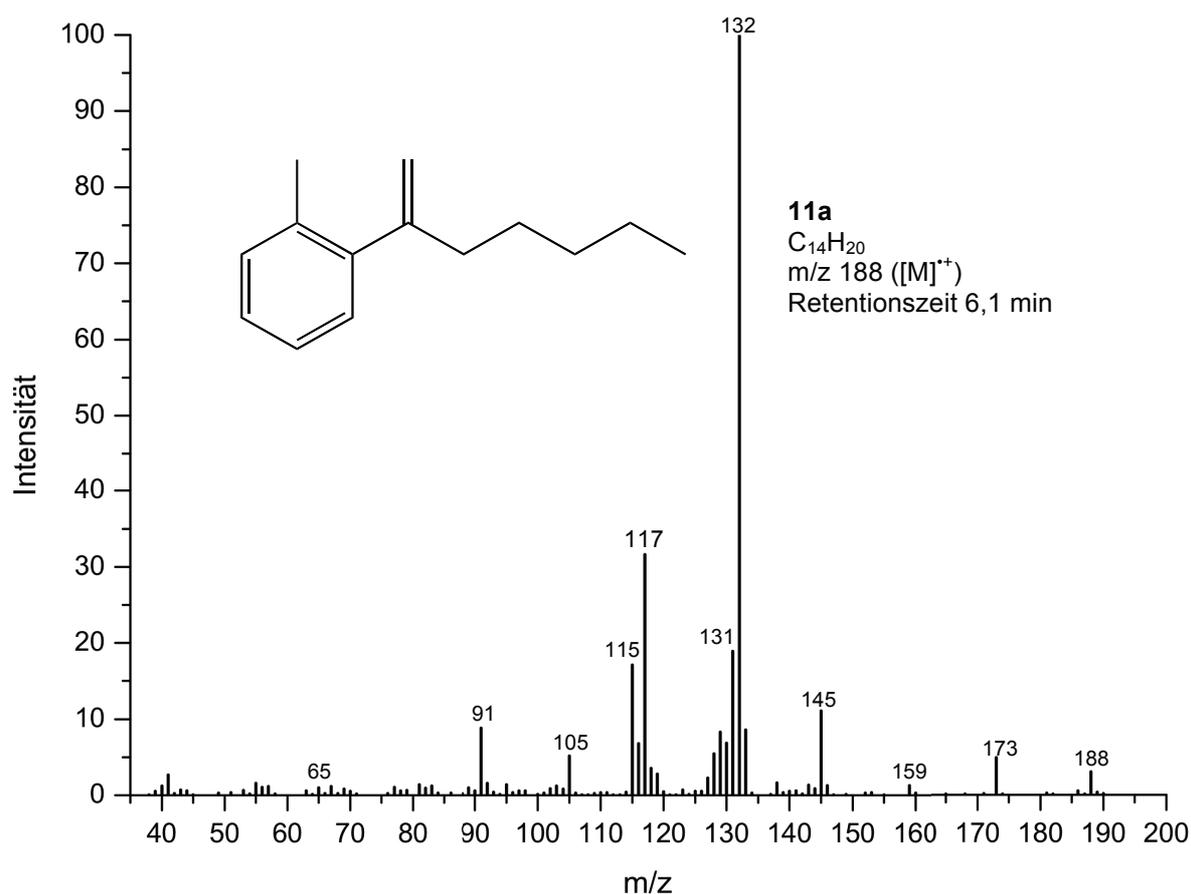


Abb. 19: EI-Massenspektrum des β -Hydrideliminierungsprodukts **11a** aus der Reaktion von **1a** mit 1-Hepten

Abb. 20 zeigt die Gaschromatogramme der Lösungen nach der Reaktion des *o*-Tolylkomplexes **1a** und des Mesitylkomplexes **1b** mit 1-Hepten. Die β -Hydrideliminierungsprodukte der beiden Komplexe **1a** und **1b** erscheinen im Gaschromatographen mit Retentionszeiten zwischen sechs und acht Minuten. Wie oben erwähnt, zeigt das Gaschromatogramm von **1a** alle fünf möglichen Isomere **11a**, *E*-**12a**, *Z*-**12a**, *E*-**13a** und *Z*-**13a**, während im Gaschromatogramm von **1b** lediglich zwei der fünf erwarteten Isomere zu finden sind.

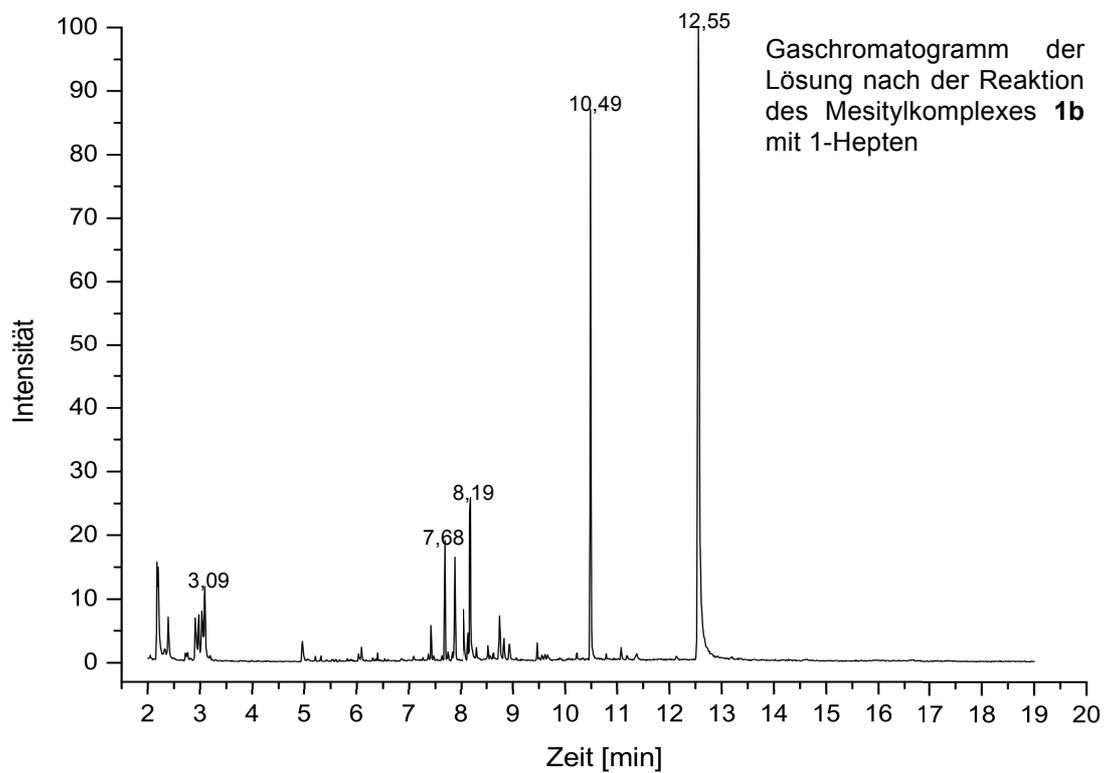
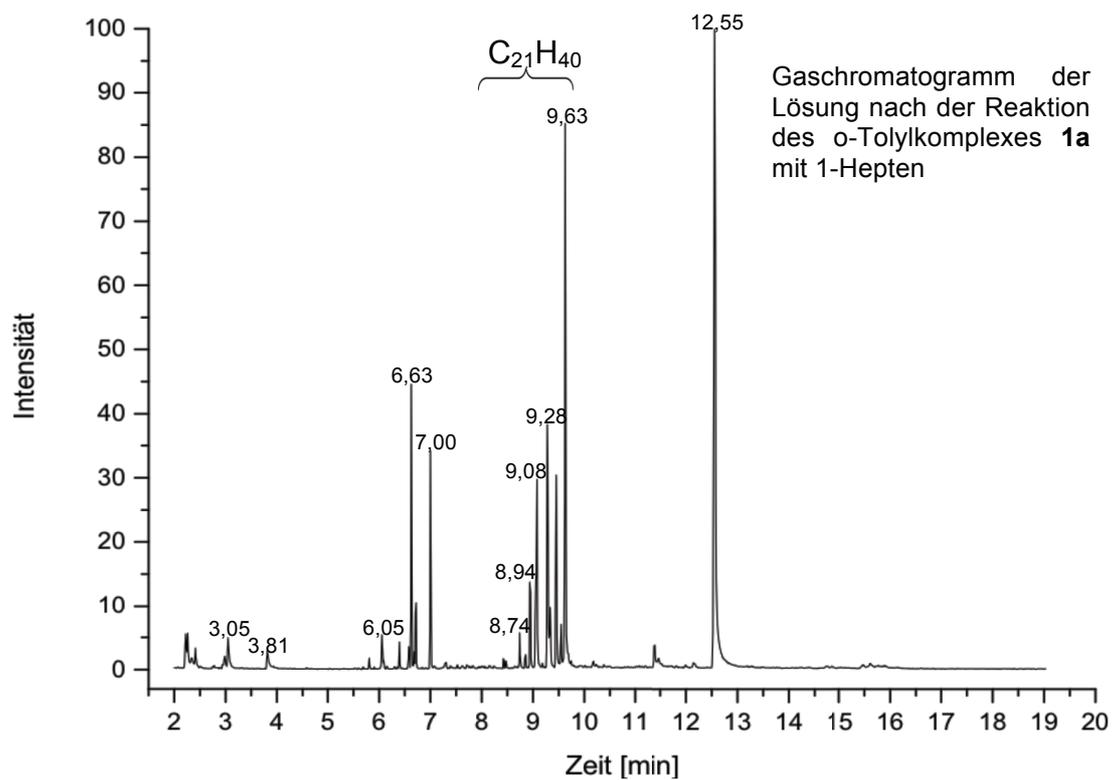


Abb. 20: Gaschromatogramme der Lösungen nach den Reaktionen von **1a** respektive **1b** mit 1-Hepten

Betrachtet man den Mechanismus der β -Hydrideliminierung für den Mesitylkomplex **1b**, so lässt sich die Bildung von nur zwei Isomeren durch die sterische Hinderung der zweiten Methylgruppe in ortho-Stellung am Arylsubstituenten erklären.

Dies führt dazu, dass der Reaktionspfad in Abb. 12, der zu dem Isomer **11b** führt, unterdrückt wird und über den Reaktionspfad in Abb. 13 von den möglichen Isomeren **12b** und **13b** nur ein *E/Z*-Isomerenpaar entsteht. Der Einfluss der sterischen Hinderung durch die zweite Methylgruppe würde auch die langsamere Zersetzung des Mesitylkomplexes im Vergleich zum o-Tolylkomplex erklären. Zu der Frage, welches der Isomerenpaare gebildet wird, kann keine Aussage getroffen werden, da es keinen offensichtlichen Grund gibt, welches der Rotamere, die zu den unterschiedlichen Isomeren führen, begünstigt sein könnte. Möglicherweise findet auch Isomerisierung in Lösung statt, so dass das stabilere Isomer gebildet wird.

Vergleicht man die Gaschromatogramme der Lösungen nach der Reaktion von **1a** und **1b** mit 1-Hepten, so fällt auf, dass das Gaschromatogramm von **1a** eine Gruppe von Signalen aufweist (Abb. 20), die im Gaschromatogramm von **1b** nicht vorkommen. Bei dieser Signalgruppe von 8,7 bis 9,6 min handelt es sich um Isomere, die alle die gleiche molare Masse von $m/z = 292$ und EI-Spektren aufweisen, die sich nur in der Intensität der Fragmente unterscheiden.

Eines dieser EI-Spektren ist exemplarisch in Abb. 21 gezeigt. Die molare Masse entspricht der Summenformel $C_{21}H_{40}$, demnach könnte es sich bei diesen Substanzen um Isomere eines Heptentrimers mit zwei Doppelbindungen handeln. Dies ergibt sich aus dem r+d-Wert von 2. Aufgrund des Spektrums kann auf eine aliphatische Verbindung geschlossen werden. Ein Vergleich mit dem Spektrum eines Naphthalens mit langer Alkylkette und gleicher Summenformel zeigt, dass die fragliche Verbindung keine Cyclen enthält, da daraus ein anderes Fragmentierungsmuster resultieren würde. Betrachtet man die Fragmente in den Massenspektren der verschiedenen Isomere genauer, so erkennt man, dass sich ein Großteil der Fragmente nur durch eine Massendifferenz von $\Delta = 14$ unterscheidet, die darauf schließen lässt, dass die Verbindungen sehr regelmäßig aus CH_2 -Einheiten aufgebaut sind. Der Mechanismus für das Entstehen dieser Isomere

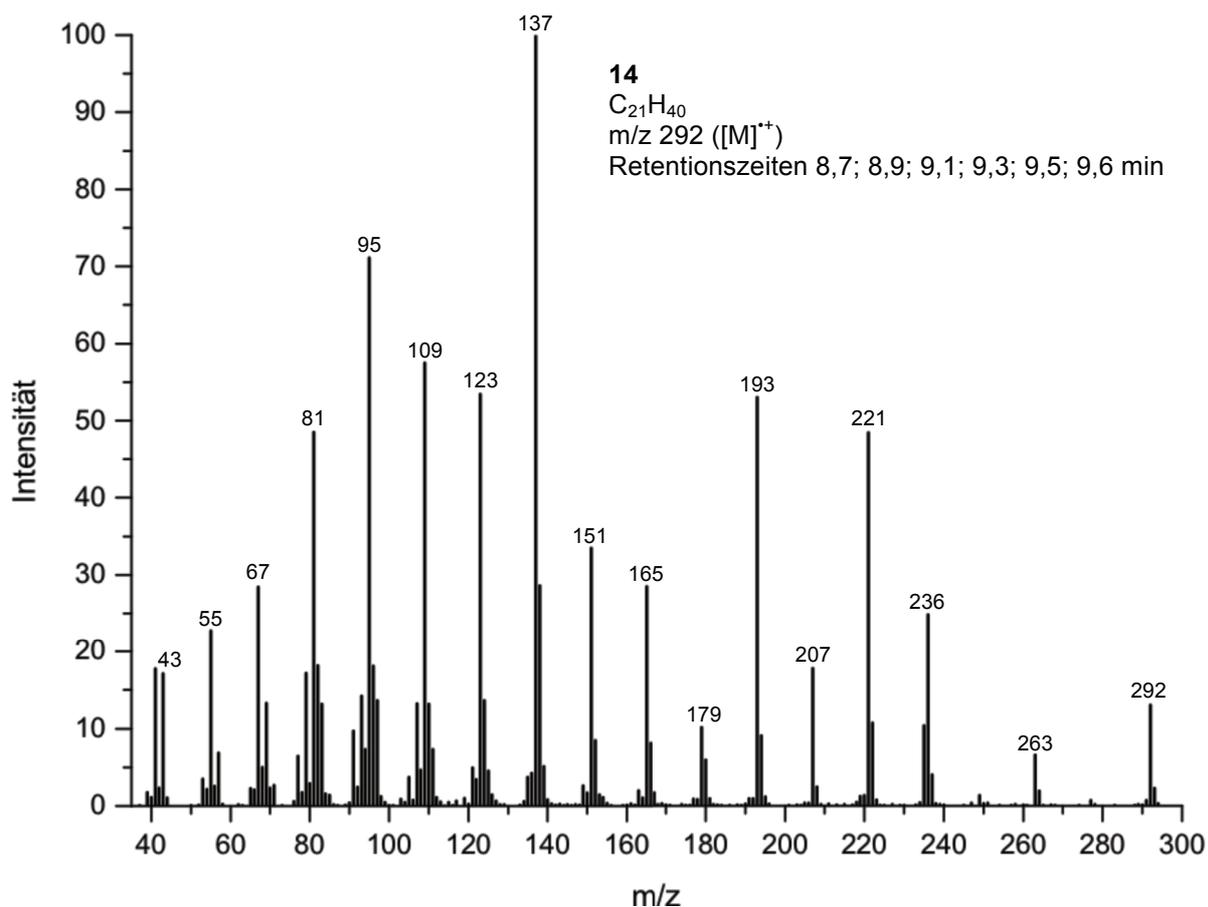


Abb. 21: EI-Massenspektrum eines der Isomere (**14**) mit $C_{21}H_{40}$ (Retentionszeit 9,6 min)

konnte bislang nicht geklärt werden. Denkbar ist eine dreimalige Insertion von 1-Hepten in die Nickel-Hydrid-Spezies, die bei der vorangegangenen β -Hydrideliminierung aus dem Eduktkomplex **1a** entstand, also eine Trimerisierung von 1-Hepten. Darauf könnte eine erneute β -Hydrideliminierung folgen, allerdings würde dabei eine Verbindung mit nur einer Doppelbindung entstehen, das Heptentramer **15** in Abb. 22.

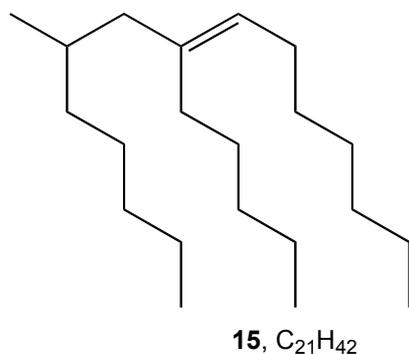


Abb. 22: Heptentramer

Bei **15** handelt es sich um ein mögliches Isomer aus der Trimerisierung von 1-Hepten. Eine mögliche Erklärung für die zweite Doppelbindung in **14** wäre eine Dehydrierung des Heptentrimers **15** an einer Stelle, diese könnte auf der Gaschromatographiesäule stattfinden. Die Positionen der beiden Doppelbindungen konnten auch nicht durch einen Fragmentierungsmechanismus im EI-Spektrum genauer bestimmt werden.

Ein vergleichbares EI-Massenspektrum einer Verbindung mit der Summenformel $C_{21}H_{40}$ ist in der Literatur nicht zu finden.

Die gleiche Reaktion wurde auch mit 1-Hexen durchgeführt (s. Kap. 2.1.1.3), hier findet man jedoch keine Signale, die auf ein Hexentramer hindeuten. Im Unterschied zu der Reaktion von **1a** mit 1-Hepten, die nach acht Monaten mit GC/MS vermessen wurde, wurde das GC/MS der Reaktion von **1a** mit 1-Hexen bereits nach knapp drei Wochen aufgenommen. Das lässt darauf schließen, dass die Bildung dieser $C_{21}H_{40}$ -Isomere **14** und möglicher Hexentramer-Isomere eine längere Reaktionszeit benötigt.

In sehr geringen Mengen kann in den GC/MS-Spektren von **1a** und **1b** mit 1-Hepten auch ein Heptendimer ($C_{14}H_{28}$, **16**) mit einem Molekülion m/z 196 ($[M]^{++}$) und einer Retentionszeit von 6,1 min nachgewiesen werden. Gleichwohl findet sich das Heptendimer auch in den Vergleichsspektren von 1-Hepten vor der Reaktion mit den beiden Komplexen, hier allerdings nur im Grundrauschen. Um zumindest eine qualitative Aussage über die Bildung des Heptendimers treffen zu können, wurden die Integrale von **16** in den jeweiligen Spektren bestimmt. Als Referenz wurde das Integral der bereits vor der Reaktion als Verunreinigung im 1-Hepten enthaltenen Substanzen genutzt, die auch nach der Reaktion zu finden sind (vgl. Kap. 2.1.2.3), basierend auf der Annahme, dass diese nicht an der Reaktion teilnehmen. Diese Signale sind nicht basisliniengetrennt, das größte ist Heptenal zuzuordnen. Ein Vergleich dieser Integrale ergibt, dass das Verhältnis von Heptenal zum Heptendimer vor der Reaktion 100:0,4 beträgt, nach der Reaktion jedoch 93:7. Damit kann man zumindest qualitativ feststellen, dass das Heptendimer zwar schon vor der Reaktion als Verunreinigung im 1-Hepten enthalten war, die Menge an **16** aber durch die Reaktion mit den Komplexen leicht zugenommen hat. Eine quantitative Aussage lässt sich nicht treffen, da die Signale in den Gaschromatogrammen auf

das größte Signal bezogen werden und so lediglich eine Aussage über das Mengenverhältnis der gemessenen Substanzen untereinander getroffen werden kann.

Da das Heptendimer keinen Arylrest enthält, sondern das EI-Spektrum ausschließlich auf einen aliphatischen Kohlenwasserstoff hindeutet, muss das Dimer durch zweifache Insertion von 1-Hepten in die Ni-H-Bindung der Nickel-Hydrid-Spezies und anschließende β -Hydrideliminierung entstanden sein. Eine Oligomerisierung wie im Falle von SHOP ist demnach nicht völlig ausgeschlossen, verläuft aber offensichtlich deutlich langsamer als die β -Hydrideliminierung.

2.1.1.2. Reaktion mit 1-Hepten unter Zusatz von Triphenylphosphan

Wird den Komplexen bei der Reaktion mit Olefinen Triphenylphosphan hinzugefügt, könnte das die Lebensdauer der Komplexe durch Unterdrückung der β -Hydrideliminierung verlängern und so eine mehrfache Insertion der Olefine ermöglichen. Eine schnelle β -Hydrideliminierung hemmt die Polymerisation von Olefinen, da sie als Abbruchreaktion bei der Polymerisation wirkt. Auch könnte der Zusatz von PPh_3 eine Verlängerung der Lebensdauer der Nickel-Hydrid-Spezies bewirken, indem eine Zersetzung durch Dissoziation des Phosphanliganden erschwert wird.

Mechanistisch gibt es mehrere Möglichkeiten, nach denen der Vorgang der Koordination und Insertion des Olefins ablaufen kann (Abb. 23).

Der Standardweg für die Substitution von Liganden an quadratisch-planaren Nickel-Komplexen ist der in Abb. 23 mit *A* bezeichnete Reaktionsverlauf. Dabei wird das Olefin zunächst an die axiale Position des quadratisch-planaren Komplexes koordiniert, wobei ein quadratisch-pyramidales Intermediat mit der Koordinationszahl 5 entsteht. Dieses lagert durch BERRY-Pseudorotation über eine trigonal-bipyramidale Spezies um, so dass das Olefin in die Position *cis* zum Arylliganden gelangt und der Triphenylphosphan-Ligand aus der axialen Position des quadratisch-pyramidalen Intermediats dissoziieren kann. Anschließend insertiert das Olefin in die Nickel-Arylbindung und es entsteht eine dreifach koordinierte Spezies, an die das Triphenylphosphan wieder koordinieren kann. Gegen diesen Weg spricht der *trans*-Effekt von Triphenylphosphan und Stickstoffatom des *N,O*-Chelatliganden, der nicht darauf schließen lässt, dass PPh_3 dissoziiert.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Insertion des Olefins aus einer Spezies mit der Koordinationszahl 5 heraus, ohne dass das Triphenylphosphan dissoziiert. Dieser Ablauf ist in Abb. 23 mit **B** gekennzeichnet.

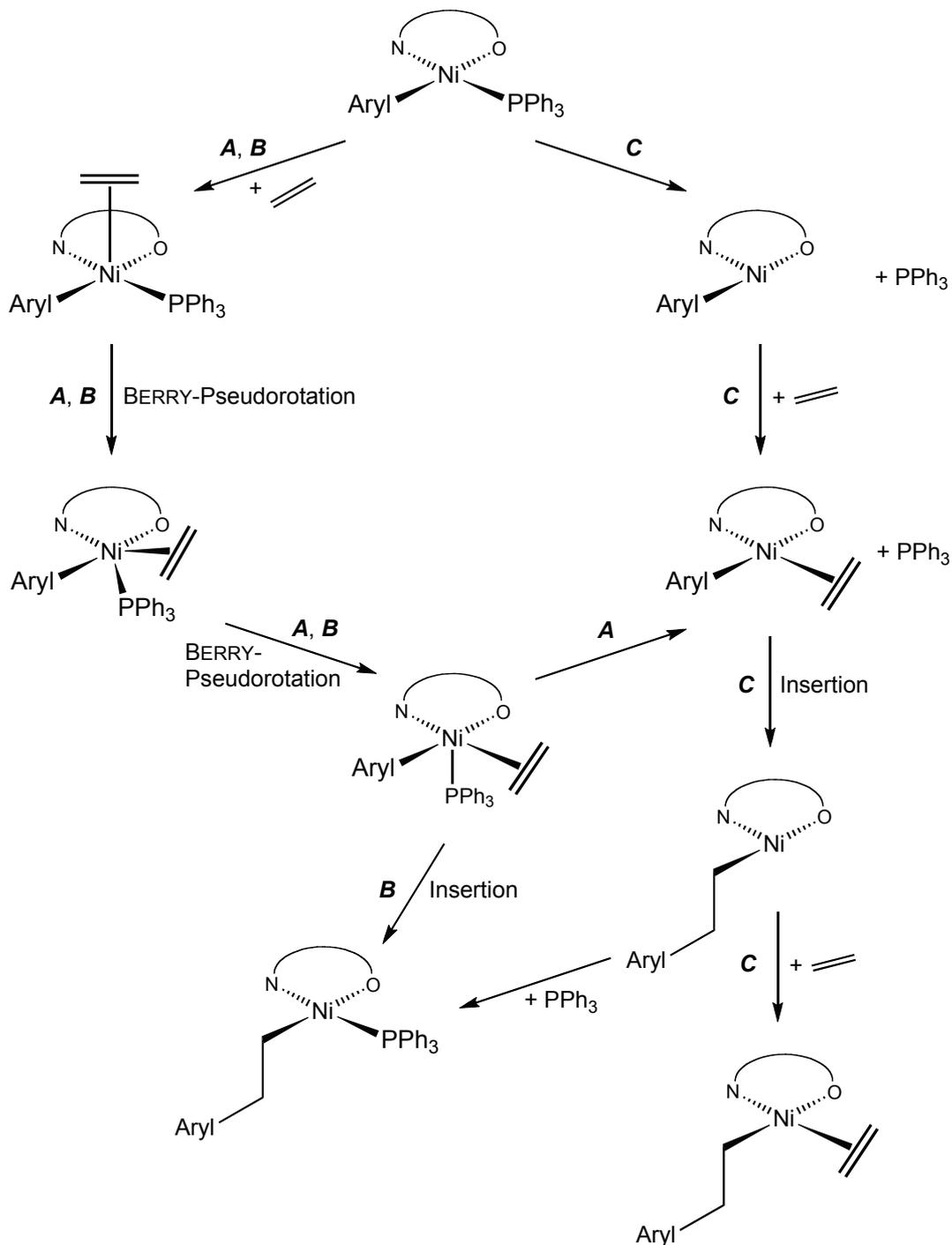


Abb. 23: Mögliche mechanistische Abläufe bei der Koordination und Insertion des Olefins an den quadratisch-planaren Nickelkomplex. Der besseren Übersichtlichkeit wegen ist der *N,O*-Chelatligand L^1 vereinfacht dargestellt sowie das Olefin lediglich als unsubstituiertes Ethen.

Bei einem dissoziativen Mechanismus wird zunächst ein Ligand, Triphenylphosphan, abgespalten, woraufhin das Olefin an das Intermediat mit der Koordinationszahl 3 koordinieren und dann insertieren kann (s. Reaktionsablauf **C** in Abb. 23). Ein dissoziativer Prozess sollte durch den Zusatz von Triphenylphosphan verlangsamt oder verhindert werden, da die erneute Koordination des freigesetzten Triphenylphosphans begünstigt wird. Die Bildung der Spezies mit der Koordinationszahl 3 wird erschwert. Bei Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Nickelkomplexen ist ein dissoziativer Mechanismus nicht bekannt. Theoretisch ist er jedoch laut DFT-Rechnungen möglich.^[72]

Nicht zu erwarten ist, dass der *N,O*-Chelatligand als hemilabiler Ligand fungiert und reversibel eine Koordinationsstelle am Nickel freigibt, an die ein eintretendes Olefin koordinieren könnte, da der Ligand relativ starr und Hemilabilität bei anionischen Liganden nicht bekannt ist. Im Fall einer Dissoziation der *O*-Donorfunktion des *N,O*-Chelatliganden würde das Olefin *trans* zum Arylliganden koordinieren und der Komplex müsste noch isomerisieren, um die Insertion des Olefins in die Nickel–Arylbindung zu ermöglichen.

Im Fall der von KLABUNDE untersuchten Komplexe (zum Beispiel **6**, Abb. 7, Kap. 1.2.3) wird die Ethenpolymerisation ermöglicht, sobald sich ein stabiler Hydrid-Komplex gebildet hat. Dabei wird Ethen zunächst in die Nickel–Phenylbindung insertiert und es kommt zur β -Hydrideliminierung unter Abspaltung von Styrol. Mit der Bildung des Hydridkomplexes wird die Ethenpolymerisation gestartet, da bei dieser Reaktion ausgenutzt wird, dass Ethen leichter in die Nickel–Hydridbindung insertieren kann als in die Nickel–Phenylbindung.^[53, 73] Das Verhältnis von Ethen-Insertion zu β -Hydrideliminierung, die auch hier als Abbruchreaktion wirkt, lässt sich stark erhöhen, wenn der Phosphanligand entfernt wird. KLABUNDE geht daher von einem dissoziativen Mechanismus aus.^[74] Auch DFT-Rechnungen zufolge, die an Komplexen von GRUBBS wie **5** (Abb. 6, Kap. 1.2.2) durchgeführt wurden, ist ein dissoziativer Mechanismus für die Ethenpolymerisation wahrscheinlich.^[49, 72]

In diesem Zusammenhang schlägt BROOKHART hingegen für die Ethenpolymerisation mit **3** einen assoziativen Mechanismus vor, bei dem in einem vorgelagerten Gleichgewicht Triphenylphosphan gegen Ethen ausgetauscht wird (Abb. 24).^[47]

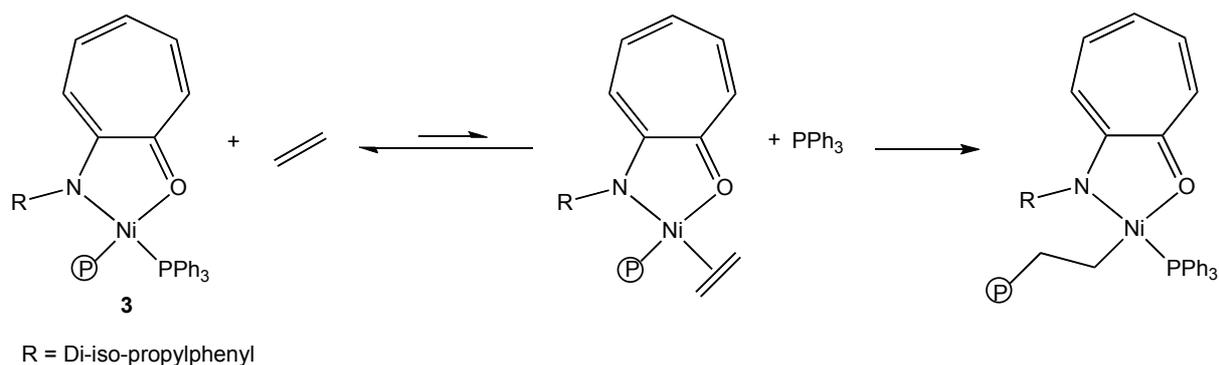


Abb. 24: Mechanismus der Ethenpolymerisation nach BROOKHART^[47]

Experimentell wurde daher die Reaktion der beiden Komplexe **1a** und **1b** mit 1-Hepten unter Zugabe von Triphenylphosphan im Überschuss durchgeführt. In der Literatur sind unterschiedliche Auswirkungen durch den Zusatz von PPh₃ beschrieben. Nach BROOKHART^[47] hat hinzugefügtes Triphenylphosphan keinen Einfluss auf die Polymerisation von Ethen mit dem in Abb. 6 gezeigten Nickelkomplex **3**, während GRUBBS^[49] festgestellt hat, dass eine Zugabe von PPh₃ die Polymerisation mit **5** unterdrückt.

Bei der Durchführung der Experimente mit zusätzlichem Triphenylphosphan wurden der Reaktionslösung aus 1-Hepten und dem Komplex **1a** bzw. **1b** 5 eq. Triphenylphosphan hinzugefügt. Auch hier findet man in den GC/MS-Spektren die entsprechenden β -Hydrideliminierungsprodukte. Offensichtlich hat ein Überschuss an Triphenylphosphan weder einen Einfluss auf die Insertion von 1-Hepten in die Nickel-Kohlenstoffbindung noch auf die β -Hydrideliminierung. Die Experimente mit zusätzlichem Triphenylphosphan unterstützen die Annahme, dass die Reaktion über Weg **B** in Abb. 23 ablaufen könnte.

2.1.1.3. Reaktion mit 1-Hexen

Um die Ergebnisse aus der Reaktion mit 1-Hepten unzweideutig zu überprüfen, wurde das gleiche Experiment auch mit 1-Hexen durchgeführt. Die Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit 1-Hexen verläuft, wie erwartet, analog zu der Reaktion mit 1-Hepten. Im Fall des o-Tolylkomplexes findet man, wie beim 1-Hepten, fünf Isomere, **17a**, *E*-**18a**, *Z*-**18a**, *E*-**19a** und *Z*-**19a**, mit dem Mesitylkomplex zwei Isomere, **18b** oder **19b** (Abb. 25).

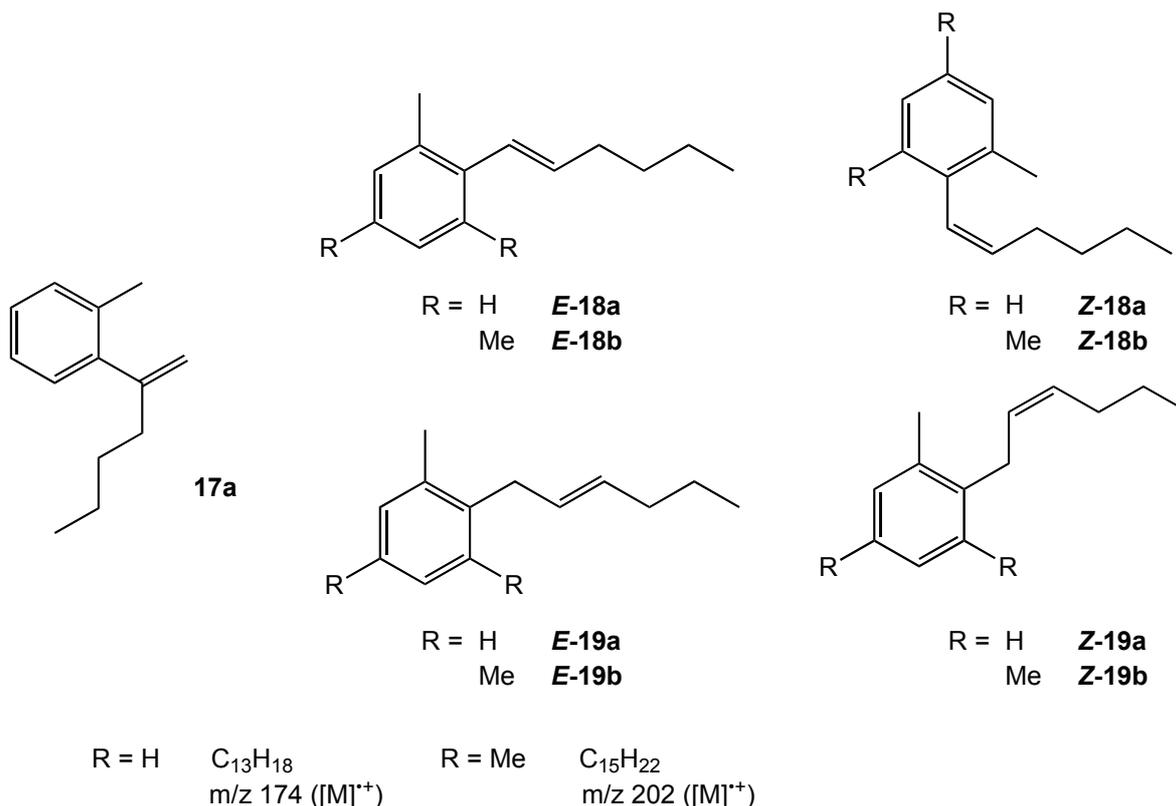


Abb. 25: (Mögliche) Isomere bei der Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit 1-Hexen

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem Mechanismus der Insertion und anschließenden β -Hydrideliminierung.

2.1.1.4. Reaktion mit 2-Hexin

Mit 2-Hexin reagieren die Komplexe **1a** und **1b** ebenfalls unter Insertion des Alkins in die Nickel–Arylbindung. Reaktionen dieser Art sind in der Literatur beschrieben, allerdings nur mit sterisch anspruchsvollen Alkinen, die zu stabilen Komplexen führen. Diese Komplexe zeigen keine β -Hydrideliminierung.^[75-77] Analog zur β -Hydrideliminierung in 1-Hepten sind bei der Reaktion der Komplexe in 2-Hexin mehrere Isomere möglich, je nachdem wie das Alkin in die Nickel–Arylbindung insertiert wird. Bei Insertion des 2-Hexins mit dem Kohlenstoffatom C2 zum Nickel hin erhält man ein terminales Allen, **20a** aus der Reaktion mit dem o-Tolyllkomplex, **20b** mit dem Mesitylkomplex (Abb. 26). Wird das 2-Hexinmolekül umgekehrt in die Bindung zwischen Nickel und Kohlenstoff eingeschoben, so dass C3 an das Nickelzentrum bindet, so entsteht ein internes Allen **21a** bzw. **21b**, das ein racemisches Gemisch aus *R*- und *S*-Enantiomer bildet (Abb. 27).

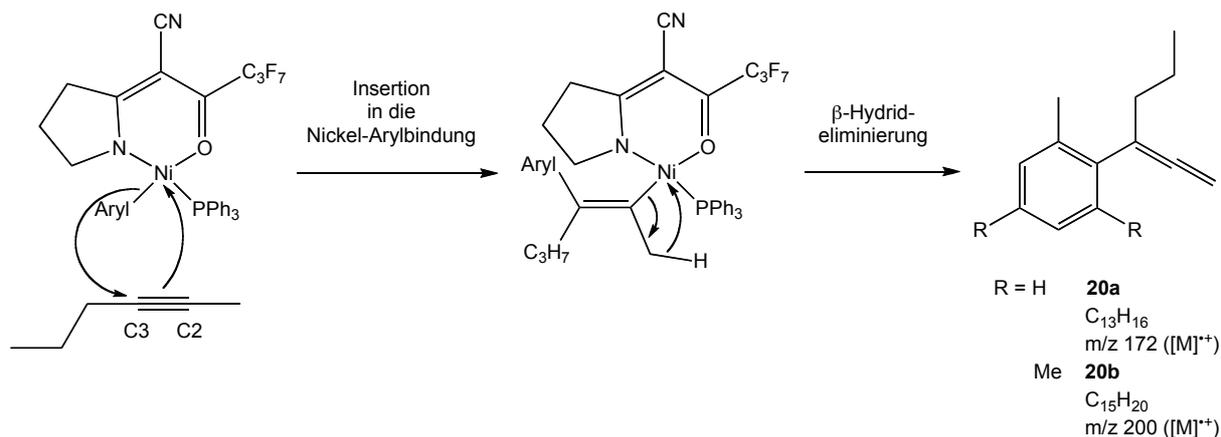


Abb. 26: Mechanismus der β-Hydrideliminierung in 2-Hexin, Insertion des 2-Hexinmoleküls unter Bindung des Atoms C2 an das Nickelatom

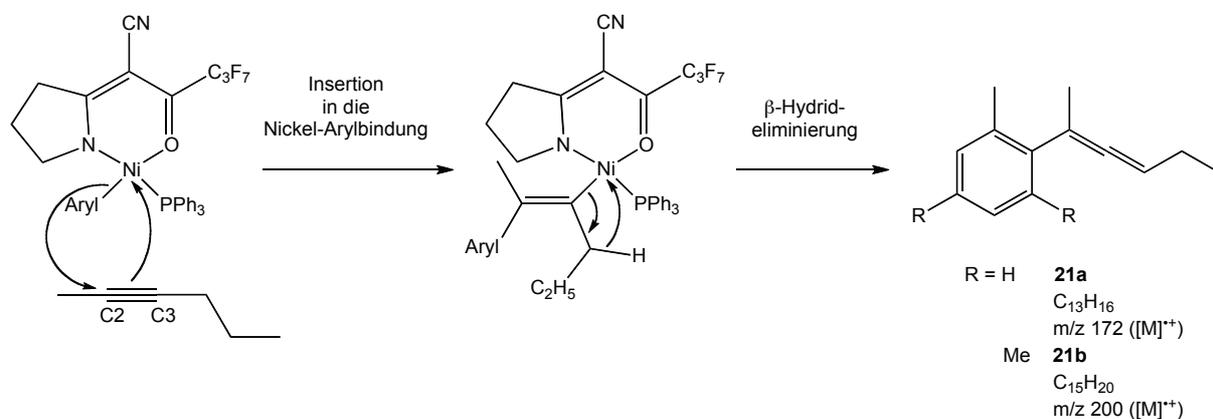


Abb. 27: Mechanismus der β-Hydrideliminierung in 2-Hexin, Insertion des 2-Hexinmoleküls unter Bindung des Atoms C3 an das Nickelatom

Literaturbekannt ist die Bildung von Allen (H₂C=C=CH₂) durch β-Hydrideliminierung aus Allyleinheiten auf einer Silberoberfläche.^[78]

Beide Isomere wurden sowohl im Gaschromatogramm der Reaktion von **1a** mit 2-Hexin (**20a** und **21a**) als auch in dem der Reaktion von **1b** mit 2-Hexin (**20b** und **21b**) gefunden (Abb. 30) und konnten anhand ihrer EI-Massenspektren identifiziert werden. Abb. 28 und Abb. 29 zeigen die EI-Massenspektren der β-Hydrideliminierungsprodukte der Reaktion von **1a** mit 2-Hexin **20a** und **21a** mit einem Molekülion m/z 172 ([M]⁺⁺). Der Peak des Molekülions [M]⁺⁺ bei m/z = 172 weist nur eine geringe Intensität auf, er entspricht der Summenformel C₁₃H₁₆. Der daraus berechnete r+d-Wert beträgt 6, demnach enthält das Molekül einen Ring und fünf Doppelbindungen, entsprechend dem

erwarteten β -Hydrideliminierungsprodukt, das einen aromatischen Ring und zwei kumulierte Doppelbindungen beinhaltet.

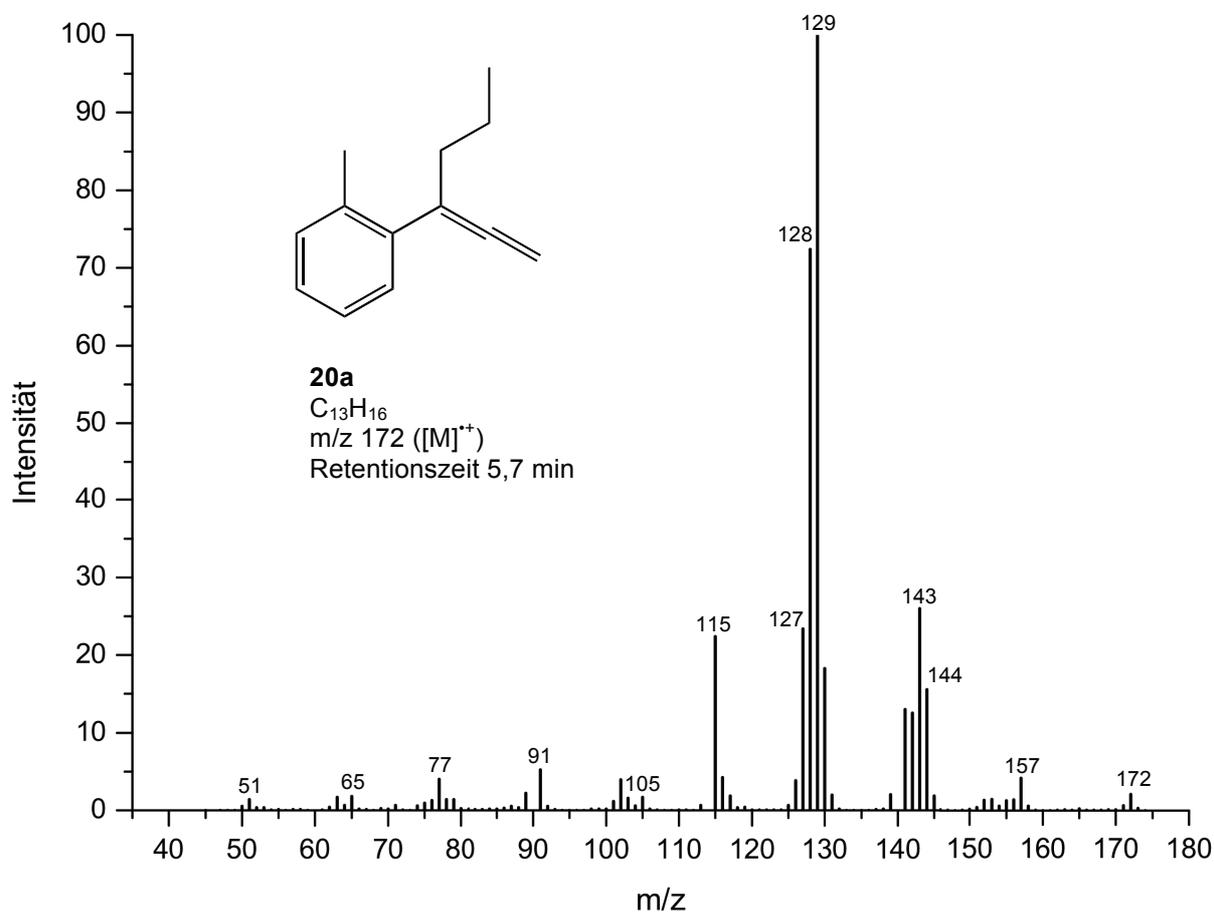


Abb. 28: EI-Massenspektrum des β -Hydrideliminierungsprodukts **20a** der Reaktion von **1a** mit 2-Hexin

Die beiden EI-Spektren unterscheiden sich durch ihre Basispeaks, $m/z = 129$ und 143 . Dadurch lässt sich eine Zuordnung zu den beiden Isomeren **20a** und **21a** treffen, da der Basispeak $m/z = 129$ durch $[M-Pr]^+$ entsteht, $m/z = 143$ aber durch $[M-Et]^+$. Das EI-Spektrum mit dem Basispeak $m/z = 129$ ist daher **20a**, welches eine Propylgruppe enthält (Abb. 28), zuzuordnen und das EI-Spektrum mit dem Basispeak $m/z = 143$ **21a**, das über eine Ethylgruppe verfügt (Abb. 29). Beide Basispeaks entstehen durch Alkylspaltung. Allylspaltung führt bei **20a** zu dem Fragment $m/z = 129$, $[M-Et]^+$, bei **21a** zu $m/z = 157$, $[M-Me]^+$. Das Bruchstück mit $m/z = 144$ entsteht durch eine McLafferty-Umlagerung. In beiden Spektren finden sich die Schlüsselbruchstücke $m/z = 51, 65, 77, 91$ und 105 , die auf ein Alkylbenzol hinweisen.

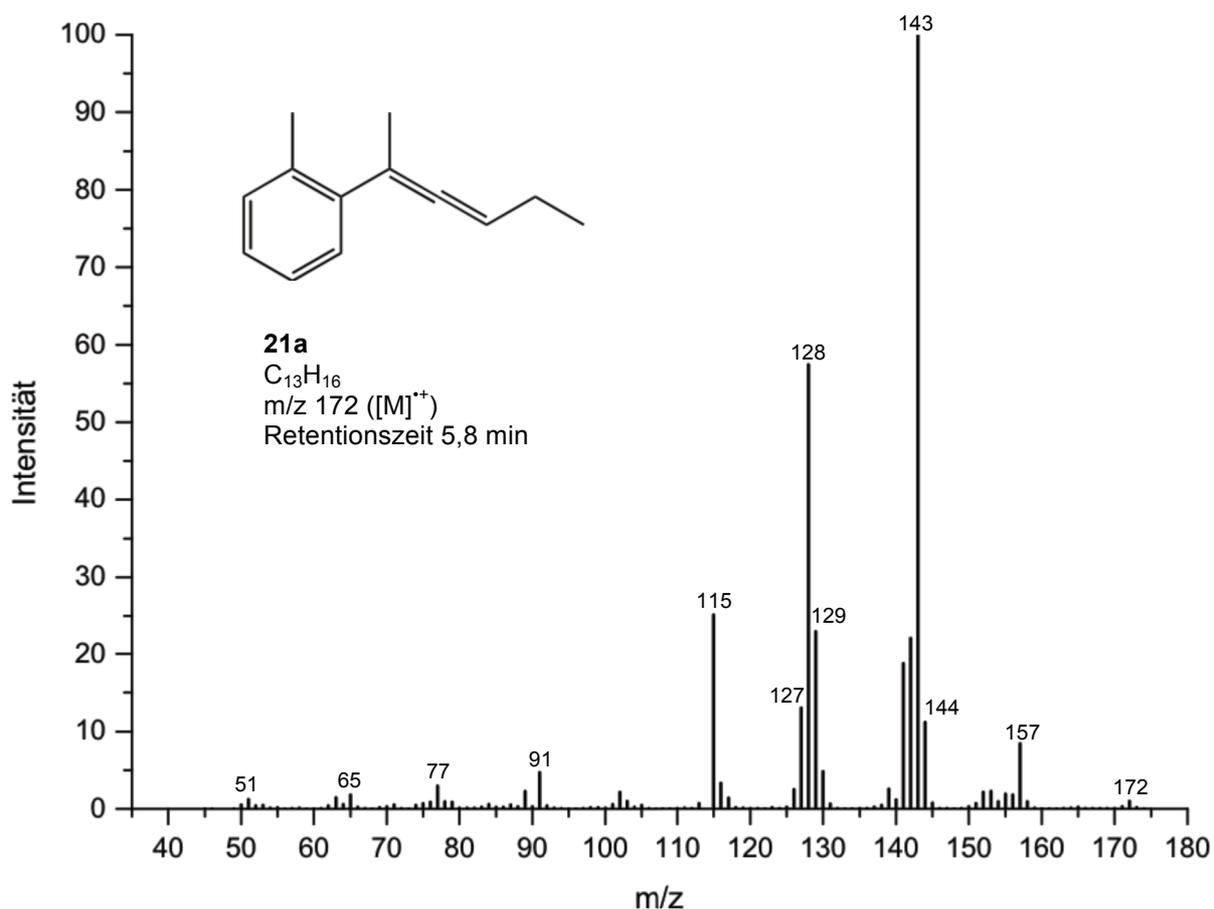


Abb. 29: EI-Massenspektrum des β -Hydrideliminierungsprodukts **21a** der Reaktion von **1a** mit 2-Hexin

Analog zu dem EI-Spektrum von **20a** lässt sich das von **20b** interpretieren, das nur um die Masse zweier Methylengruppen zu einem Molekülion von $m/z = 200$ ($[M]^+$) verschoben ist. Entsprechendes gilt für das EI-Spektrum von **21b** bezogen auf **21a**. In der Literatur^[79] ist das EI-Massenspektrum eines ähnlichen Moleküls, 2-Phenyl-2,3-hexadien, dem nur die Methylgruppe am Arylsubstituenten fehlt, beschrieben.

Das Gaschromatogramm der Reaktion des o-Tolylkomplexes mit 2-Hexin zeigt bei einer Retentionszeit von 6,5 min ein weiteres Signal mit einem EI-Massenspektrum, das dem von **20a** sehr ähnlich ist, die beiden Spektren unterscheiden sich nur in der Intensität der Signale. Dieses Signal ist im GC-Spektrum der Reaktion von **1b** mit 2-Hexin nicht zu finden (Abb. 30).

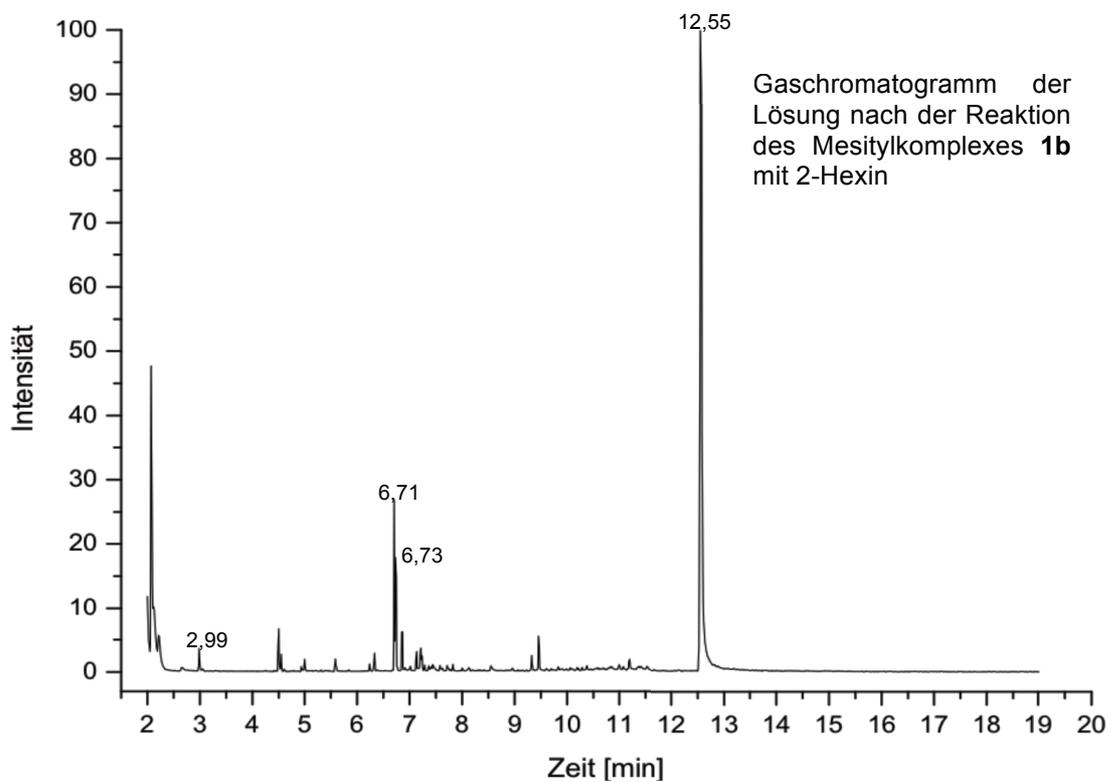
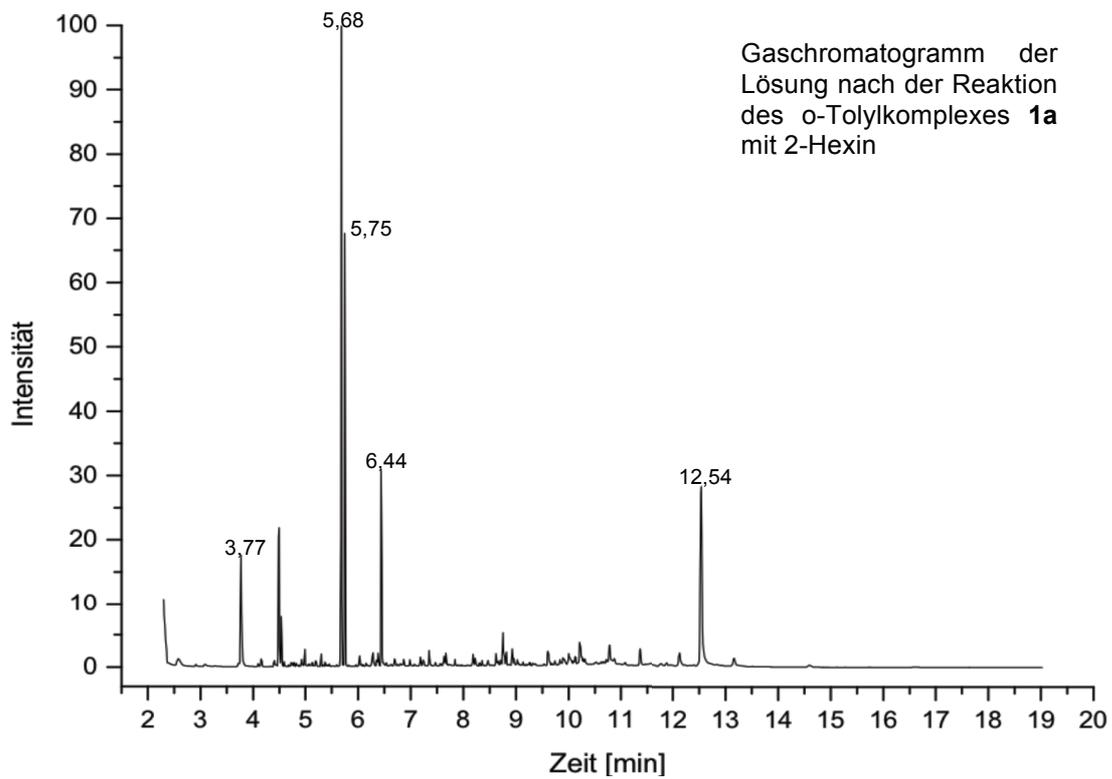


Abb. 30: Gaschromatogramme der Lösungen nach der Reaktion von **1a** und **1b** mit 2-Hexin

Verglichen mit dem EI-Spektrum von **20a** ist die Intensität des Moleküliions $m/z = 172$ deutlich höher (Abb. 32), was auf eine stabilere Verbindung als **20a** hindeutet. Dies kann durch eine Umlagerung von **20a** zu **22a**, wie in Abb. 31 gezeigt, erklärt werden.

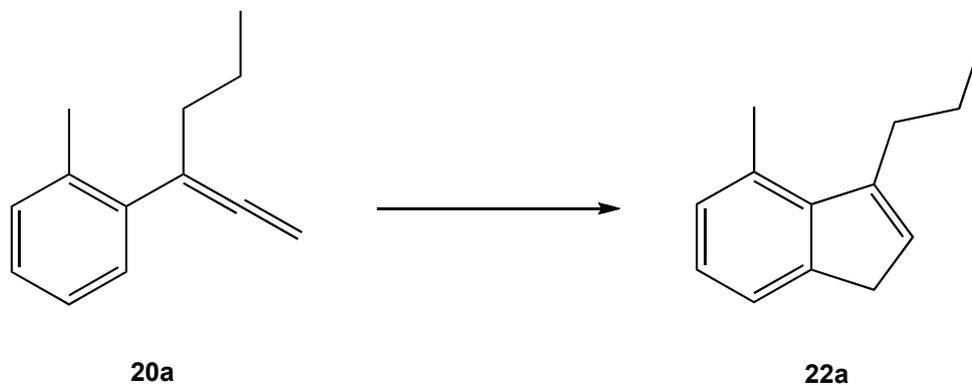


Abb. 31: Umlagerung von **20a** zu **22a**

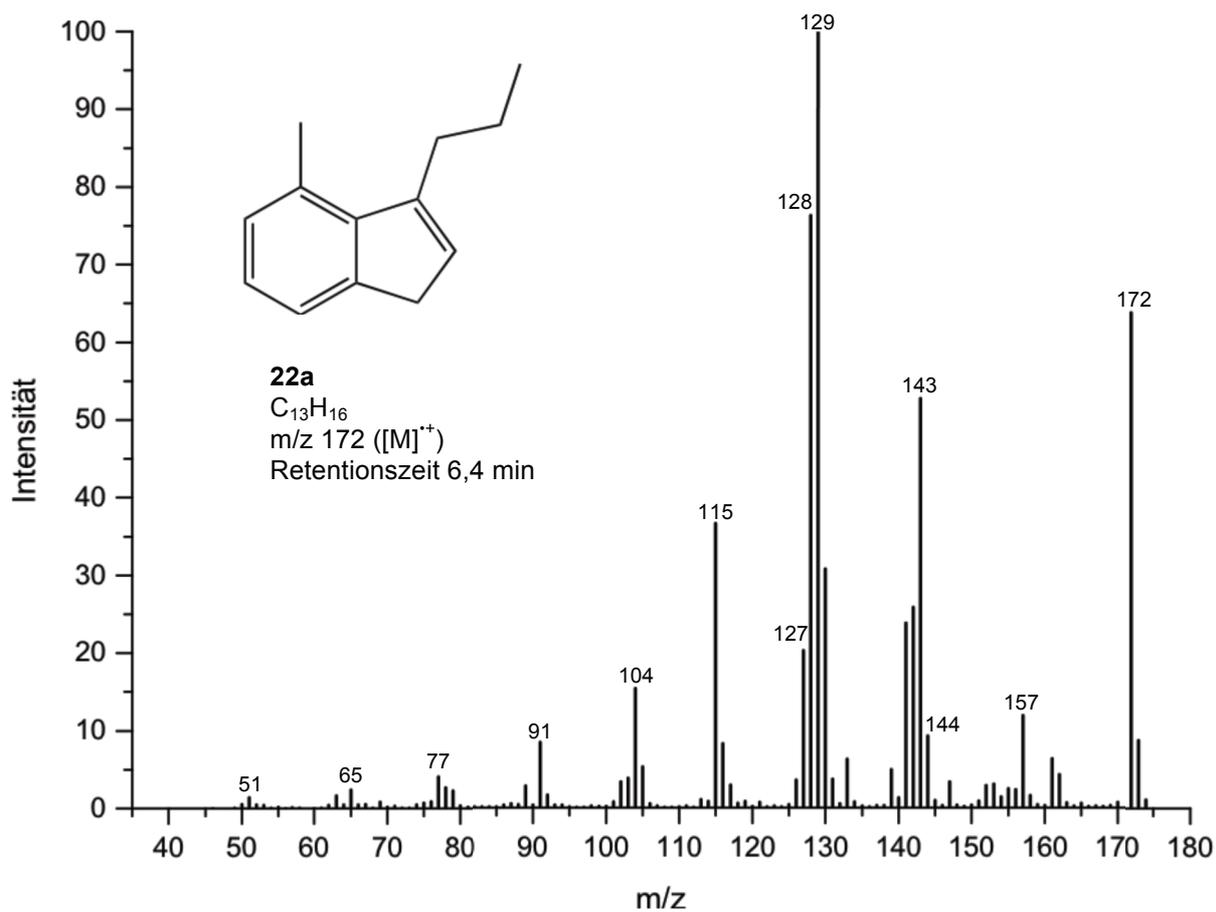


Abb. 32: EI-Massenspektrum des Umlagerungsprodukts **22a** aus **20a**

Umlagerungen dieser Art sind in der Literatur seit langem bekannt.^[80-82] Im Fall des β -Hydrideliminierungsprodukts von **1b** in 2-Hexin kann diese Umlagerung nicht auftreten, da in **20b** die ortho-Position des Arylsubstituenten durch eine Methylgruppe blockiert ist. Eine mögliche mechanistische Erklärung könnte eine metallkatalysierte Cycloisomerisierung des Allens **20a** sein. Dabei würde die distale π -Bindung des Allens durch Koordination des in der Lösung enthaltenen elektrophilen Nickels(II) aktiviert, gefolgt von einem *endo*-Angriff des nucleophilen aromatischen Rings und Bildung des Produkts durch Protodemetallierung des Intermediats.^[83]

Das EI-Spektrum von **22a** (Abb. 32) entspricht dem von 1-n-Propyl-3*H*-inden in der Literatur.^[84]

Verglichen mit der Reaktion der beiden Komplexe **1a** und **1b** mit 1-Hepten verläuft die Reaktion mit 2-Hexin mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit. So dauert es beispielsweise etwa einen Tag, bis sich die klare, gelbe Lösung von **1a** in 1-Hepten an Luft vollständig entfärbt hat und trüb geworden ist, was als vollständige Umsetzung gedeutet wurde, mit 2-Hexin jedoch nur zwei Stunden. Unter inerten Bedingungen – mit entgastem Olefin oder Alkin und unter Schutzgasatmosphäre – verlängert sich die Reaktionszeit bei beiden Umsetzungen, mit 1-Hepten auf etwa 35 Tage, mit 2-Hexin auf einen Tag. Mit **1b** erhält man ein ähnliches Verhältnis der Reaktionszeiten. Dies lässt sich auf die höhere Reaktivität der Dreifachbindung in 2-Hexin im Vergleich zu der Doppelbindung in 1-Hepten zurückführen.

2.1.1.5. Reaktion mit 2-Heptin

Die Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit 2-Heptin verläuft analog zu der Reaktion mit 2-Hexin. Die EI-Spektren der β -Hydrideliminierungsprodukte (Abb. 33) hieraus entsprechen exakt denen der β -Hydrideliminierungsprodukte aus der Reaktion mit 2-Hexin, lediglich um eine CH_2 -Einheit verschoben. Ebenso ist das Verhältnis der Intensitäten in den Gaschromatogrammen ist sehr ähnlich. In der Reaktion von **1a** mit 2-Heptin findet man die β -Hydrideliminierungsprodukte **23a** und **24a** sowie das Umlagerungsprodukt **25a**, mit **1b** die Isomere **23b** und **24b**.

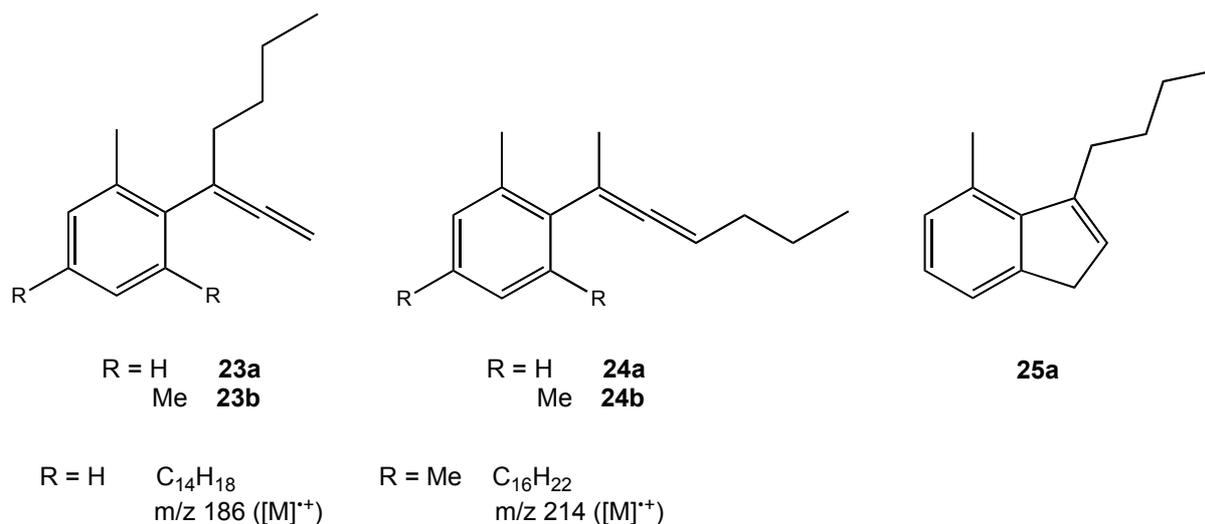


Abb. 33: Isomere aus der Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit 2-Heptin

2.1.2 Weitere Reaktionswege

Abgesehen von den β -Hydrideliminierungsprodukten ist der Arylsubstituent noch in weiteren Reaktionsprodukten enthalten. So zeigen die Gaschromatogramme bei einer Retentionszeit von 3,1 min Mesitylen und bei 8,1 min Mesitol respektive bei 3,8 min o-Cresol. Demnach finden außer der β -Hydrideliminierung noch andere Reaktions- bzw. Zersetzungsmechanismen statt.

2.1.2.1. Zersetzungsreaktion auf der Gaschromatographie-Säule

Mesitylen findet man immer dann im Spektrum, wenn der Komplex oder zumindest ein Teil davon noch unzersetzt vorlagen, bevor die Probe auf die Gaschromatographiesäule gegeben wurde. Bei dieser Zersetzung auf der Säule des Gaschromatographen werden außerdem auch der *N,O*-Chelatligand **HL**¹ und Triphenylphosphan freigesetzt, die bei einer Retentionszeit von 8,2 min respektive 10,5 min zu finden sind (Abb. 34).

Dies konnte mit Hilfe von Toluol nachgewiesen werden, einem Lösungsmittel, in dem die beiden Komplexe sich sehr langsam bzw. gar nicht zersetzen. Dazu wurden Lösungen der beiden Komplexe **1a** und **1b** in Toluol angesetzt und direkt nach dem Lösen im Gaschromatographen vermessen. Unter diesen Umständen findet man in beiden GC-

Spektren den *N,O*-Chelatliganden und Triphenylphosphan, im Gaschromatogramm von **1b** außerdem Mesitylen. Offensichtlich zersetzt sich der Komplex auf der GC-Säule, wobei der Arylsubstituent und der *N,O*-Chelatligand von dem Säulenmaterial, saurem Kieselgel, protoniert werden.

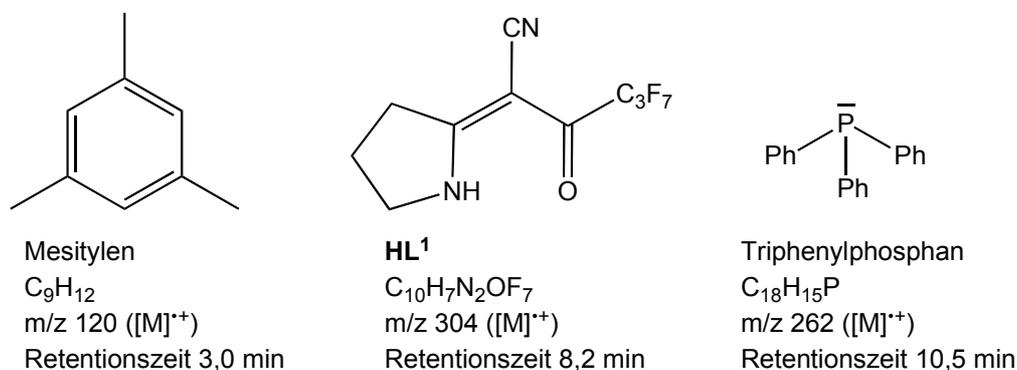


Abb. 34: Zersetzungsprodukte der Komplexe **1a** und **1b** auf der GC-Säule

Das Toluol, das bei der Protonierung des *o*-Tolylliganden aus **1a** entsteht, hat eine Retentionszeit von weniger als zwei Minuten und wird nicht erfasst, da die ersten beiden Minuten aus messtechnischen Gründen nicht aufgenommen werden.

Zur Kontrolle wurde von den beiden toluolischen Lösungen der Komplexe **1a** und **1b** außerdem noch je ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum o.L. aufgenommen. Diese beiden Spektren zeigen eindeutig, dass die beiden Komplexe vor der GC-Messung unzersetzt vorliegen.

Auch dass die Kieselsäure die Ursache für die Zersetzung der Komplexe **1a** und **1b** auf der Gaschromatographiesäule darstellt, konnte verifiziert werden. Hierzu wurden Lösungen der beiden Komplexe in Toluol mit Kieselsäure versetzt und unter Rückfluss erhitzt, um die Bedingungen auf der Gaschromatographiesäule zu simulieren. Die Lösung des *o*-Tolylligandenkomplexes **1a** entfärbt sich bereits nach dreißig Minuten, was auf Zersetzung hinweist, während die Lösung mit dem Mesitylligandenkomplex **1b** auch nach mehr als fünf Stunden noch keine Farbänderung zeigte. Offensichtlich zersetzt sich **1b** in siedendem Toluol (Sdp. 110-111 °C) trotz der Zugabe von Kieselsäure nicht, was wiederum für die höhere Stabilität des Mesitylligandenkomplexes spricht. Da die Gaschromatographie-Säule auf 200-220 °C geheizt wird, wurde für die Simulation der Zersetzung des Mesitylligandenkomplexes

mit Kieselsäure ein höhersiedendes Lösungsmittel, Mesitylen (Sdp. 163-166 °C), gewählt. Beim Erhitzen von **1b** in Mesitylen unter Rückfluss begann die gelbe Lösung ebenfalls bereits nach dreißig Minuten sich zu entfärben.

Um zu überprüfen, ob die Zersetzung tatsächlich auf die Kieselsäure zurückzuführen ist, wurde der o-Tolylkomplex **1a** zusätzlich noch in Toluol ohne Kieselsäure unter Rückfluss erhitzt. Entfärbung tritt hierbei erst nach mehr als sechs Stunden ein.

2.1.2.2. Oxidative Zersetzung

Als Produkt eines anderen Zersetzungsmechanismus findet man o-Cresol und Mesityl (Abb. 35).

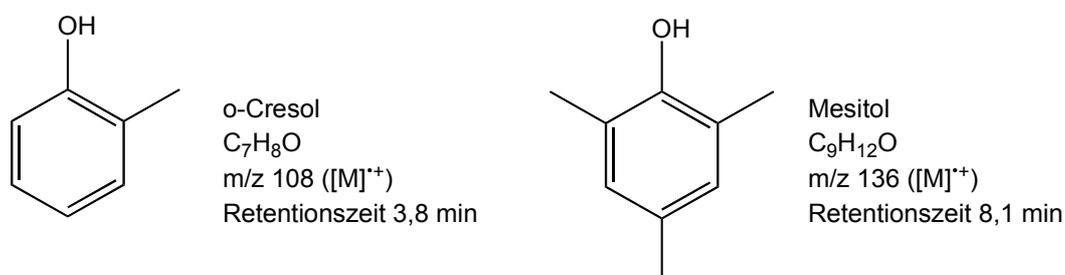


Abb. 35: o-Cresol und Mesityl

Die Alkohole des Arylliganden entstehen wahrscheinlich durch oxidative Spaltung der Nickel-Kohlenstoffbindung. Diese Reaktion ist jedoch verglichen mit der β -Hydrideliminierung eher langsam. Werden die Experimente mit 1-Hepten unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt, so wird der oxidative Reaktionsweg weitestgehend unterdrückt. Den Gaschromatogrammen lässt sich entnehmen, dass es sich bei der β -Hydrideliminierung um den Hauptreaktionspfad handelt. Die β -Hydrideliminierung mit 2-Hexin verläuft so schnell, dass die oxidative Spaltung der Nickel-Kohlenstoffbindung nicht beobachtet wird.

2.1.2.3. Weitere Substanzen in den Gaschromatogrammen

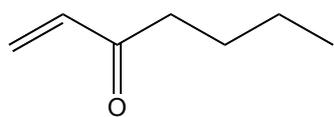
In allen Gaschromatogrammen sind bis zu einer Retentionszeit von etwa drei Minuten Verbindungen zu finden, die keiner Reaktion zugeordnet werden können. Bei diesen

Molekülen handelt es sich um Substanzen, die bereits vor der Verwendung in den ungesättigten Verbindungen enthalten waren. Der Grund hierfür liegt in der Reinheit der eingesetzten Verbindungen, da Substanzen mit einer Reinheit geringer als 100 % verwendet wurden (Tab. 1).

Tab. 1: Reinheit der verwendeten ungesättigten Verbindungen

Ungesättigte Verbindung	Reinheit in %	Retentionszeiten der vor der Verwendung im Olefin/Alkin enthaltenen Substanzen
1-Hepten	97	bis 4 min
1-Hexen	96	bis 4 min
2-Hexin	99	bis 3 min
2-Heptin	98	bis 4 min
Cyclopenten	96	bis 4 min
Cyclohexen	99	bis 3 min

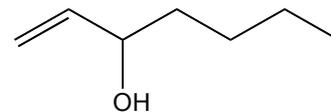
Von den ungesättigten Verbindungen wurden vor der Reaktion mit den Komplexen GC/MS-Spektren aufgenommen. Durch diese GC/MS-Vergleichsmessungen konnten sämtliche Substanzen mit Retentionszeiten bis drei oder vier Minuten – abhängig von der ungesättigten Verbindung – den eingesetzten Olefinen bzw. Alkinen zugeordnet werden. Es konnte bestätigt werden, dass diese Substanzen bereits vor dem Einsatz der ungesättigten Verbindungen in diesen enthalten waren.



1-Hepten-3-on
 $C_7H_{12}O$
 m/z 112 ($[M]^{++}$)
 Retentionszeit 2,2 min



2-Hepten-1-al
 $C_7H_{12}O$
 m/z 112 ($[M]^{++}$)
 Retentionszeit 2,9 min



1-Hepten-3-ol
 $C_7H_{14}O$
 m/z 114 ($[M]^{++}$)
 Retentionszeit 3,1 min

Abb. 36: Einige der in 1-Hepten bereits vor der Verwendung enthaltenen Substanzen

Beispielsweise findet man in dem eingesetzten 1-Hepten Substanzen wie Heptenon, das bereits erwähnte Heptenal und Heptenol sowie deren Isomere (Abb. 36).

Bei dem größten Signal mit einer Retentionszeit von 12,5 min handelt es sich um das Signal für Triphenylphosphanoxid. Da die GC-Messungen nur an Luft durchgeführt werden konnten, ist das vom Komplex freigesetzte Triphenylphosphan in den Gaschromatogrammen fast ausschließlich als Oxid zu finden.

2.1.3 Reaktion der Komplexe mit cyclischen Olefinen

Die Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** wurde nicht nur mit linearen aliphatischen Olefinen durchgeführt, sondern auch mit cyclischen Olefinen, wie Cyclopenten und Cyclohexen, um herauszufinden, ob die β -Hydrideliminierung bei Verwendung von cyclischen Olefinen unterdrückt werden kann.

Eine Voraussetzung für β -Hydrideliminierung ist die etwa coplanare Orientierung des Metalls, des α - und des β -Kohlenstoffatoms sowie des Wasserstoffatoms, das eliminiert werden soll. In dieser Position nähert sich das β -Wasserstoffatom dem Metall, so dass sich eine Bindung zwischen beiden aufbauen kann.^[43]

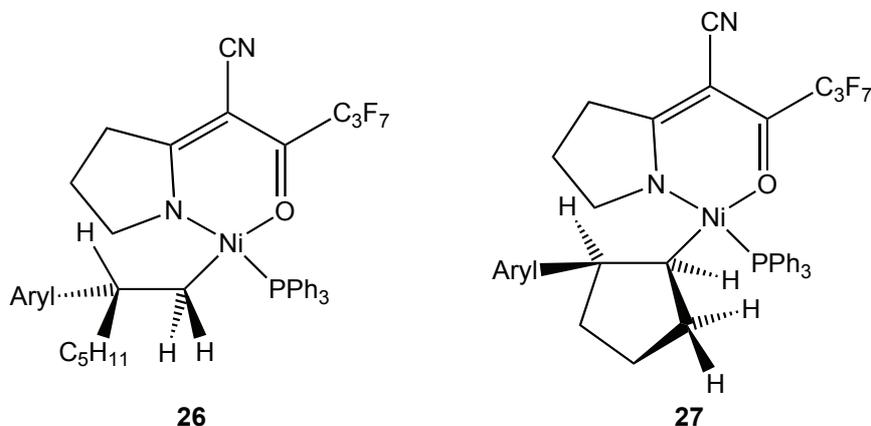


Abb. 37: Intermediate nach der Insertion des Olefins in die Nickel–Arylbindung (**26** 1-Hepten, **27** Cyclopenten), mit einer Konformation, die β -Hydrideliminierung ermöglicht

Betrachtet man das Intermediat nach der Insertion von 1-Hepten in die Nickel–Arylbindung (vgl. Abb. 12), so zeigt sich, dass die Wasserstoffatome in β -Position sehr leicht in eine Konformation gebracht werden können, die eine β -Hydrideliminierung ermöglicht (Abb. 37, **26**). Falls die Insertion von Cyclopenten oder Cyclohexen überhaupt stattfindet, ist eine Konformation des Insertionsprodukts, die β -Hydrid-

eliminierung erlaubt, nur sehr schwierig zu erreichen (Abb. 37, **27**). Ein potentielles Insertionsprodukt müsste demzufolge deutlich stabiler gegenüber β -Hydrideliminierung sein.

Für die Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit cyclischen Olefinen wie Cyclopenten und Cyclohexen ließ sich kein Anzeichen für β -Hydrideliminierung nachweisen. Stattdessen findet man den Arylliganden in den aromatischen Alkoholen o-Cresol respektive Mesityl, was auf eine oxidative Spaltung der Nickel–Kohlenstoffbindung der Komplexe hindeutet. Tatsächlich dauerte die Zersetzung in cyclischen Olefinen unter Sauerstoffabschluss deutlich länger bzw. fand gar nicht statt.

Wahrscheinlich verhindert der sterische Anspruch oder die sterische Rigidität die Insertion und die β -Hydrideliminierung.

Um herauszufinden, ob die cyclischen Olefine überhaupt in die Nickel–Kohlenstoffbindung insertieren, wurden NMR-Experimente mit dem o-Tolylkomplex **1a** mit einem Überschuss an Cyclopenten in deuteriertem Benzol- d_6 durchgeführt und die Reaktion über mehrere Tage kontrolliert. Dabei zeigten sich jedoch weder in den ^1H -NMR- noch in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Veränderungen, die auf eine Insertion hindeuteten. Eine Insertion des Cyclopentens in die Nickel–Kohlenstoffbindung ist demnach eher unwahrscheinlich.

2.1.4 Untersuchung der schwerlöslichen Produkte aus der Reaktion mit ungesättigten Verbindungen

Der helle, meist weißliche, manchmal bräunlich-graue Niederschlag aus der Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit Olefinen und Alkinen konnte IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als ein Gemisch aus dem Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28** sowie Triphenylphosphan bzw. Triphenylphosphanoxid identifiziert werden. Der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex wurde, unabhängig von der Zersetzung des Katalysatorkomplexes, aus Nickeldibromid und dem *N,O*-Chelatliganden **HL**¹ unter Zugabe einer Base synthetisiert und charakterisiert (Abb. 38, vgl. auch ^[60]).

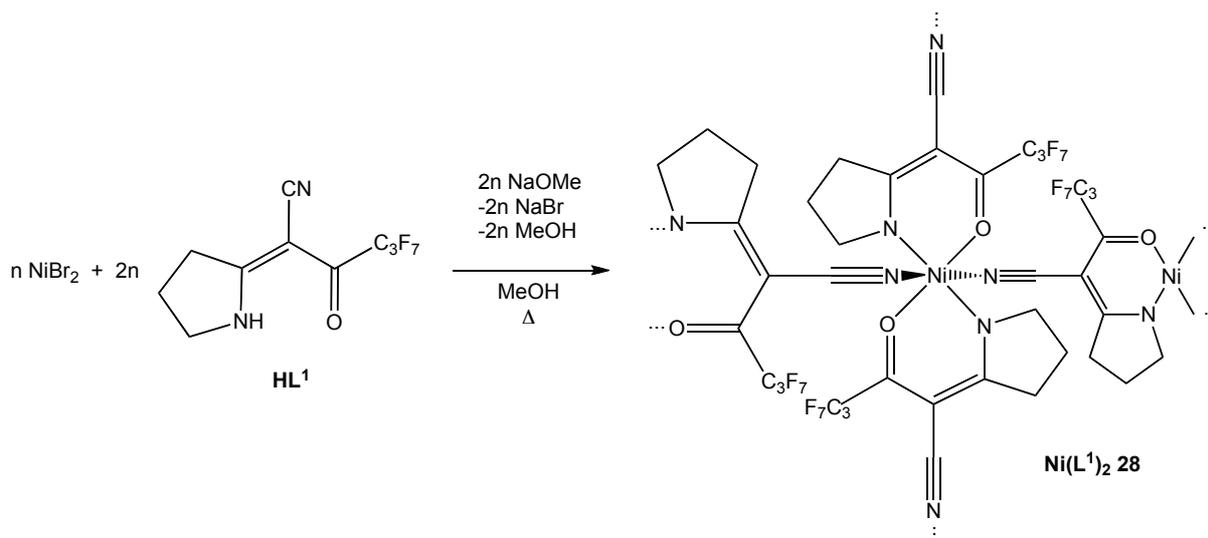


Abb. 38: Synthese des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes **28**

Bei der Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit den ungesättigten Verbindungen bildet sich der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex sehr wahrscheinlich über ein Nickel-Hydrid-Intermediat, das durch β -Hydrideliminierung entsteht.

Charakteristisch im IR-Spektrum des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes ist die verglichen mit dem IR-Spektrum des *N,O*-Liganden **HL**¹ sowie der Komplexe **1a**, **1b** zu höheren Frequenzen hin verschobene Bande der Valenzschwingung der Nitrilgruppe. Diese Verschiebung ist ein Hinweis auf die Koordination am Stickstoffatom der Nitrilgruppe.^[85] Bestätigt wurde dies durch die Kristallstruktur^[60], die eine zweidimensionale Schichtstruktur durch die oktaedrische Koordination des Nickelzentrums mit je zwei *N,O*-Chelatliganden sowie den Stickstoffatomen zweier Nitrilgruppen anderer *N,O*-Chelatliganden zeigt.^[86]

Die Deaktivierung des Katalysators liegt in den Eigenschaften der Nickel-Hydrid-Spezies begründet, die aus der β -Hydrideliminierung resultiert. Anders als bei den Katalysatoren nach SHOP ist diese offensichtlich instabil und reagiert sehr schnell unter Bildung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes weiter. Bei **28** handelt es sich um das Endprodukt der Deaktivierung der Katalysatorkomplexe **1a** und **1b**, die Koordination zweier Chelatliganden an das Nickelatom ist irreversibel. Sobald **28** sich gebildet hat, ist der Komplex katalytisch inaktiv. Aufgrund der zweidimensionalen Vernetzung und der Tatsache, dass es sich um einen Neutralkomplex handelt, ist der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex in

den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich. Diese Schwerlöslichkeit kann zur Triebkraft für die Bildung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes beitragen, ist jedoch nicht relevant für die Deaktivierung des Katalysators.

Das Endprodukt bei der β -Hydrideliminierung, der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28**, wurde auch bei der Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid gefunden.^[60] Der Abbruch der Reaktion und die Deaktivierung des Katalysators bei der Copolymerisation lassen sich daher ebenfalls mit der Bildung einer instabilen Nickel-Hydrid-Spezies durch β -Hydrideliminierung erklären. Wird nach der letzten Etheninsertion nicht schnell genug wieder Kohlenmonoxid inseriert, so erfolgt β -Hydrideliminierung und es bildet sich die instabile Nickel-Hydrid-Spezies, die sich zu **28** zersetzt.

Das Nickel(II)-Ion im Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** lässt sich mit Hilfe von Diacetyldioxim (H_2dad) nachweisen.^[87] Hierzu wurde eine methanolische Lösung von **28** (amorph) mit konzentriertem Ammoniak und 1%iger Diacetyldioxim-Lösung in Ethanol versetzt. Dabei entsteht innerhalb weniger Minuten beim Durchmischen ein roter, flockiger Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim (Abb. 39).

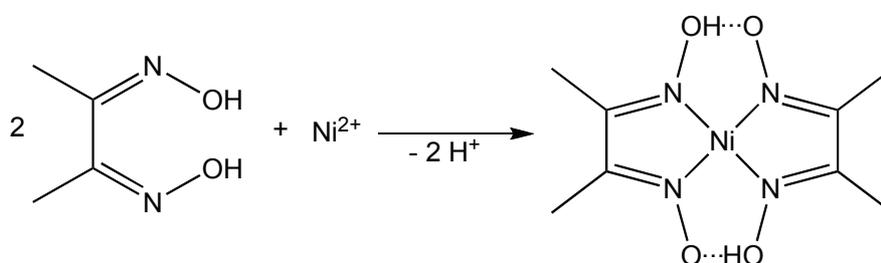


Abb. 39: Nachweisreaktion von Ni(II) mit Diacetyldioxim als $Ni(dad)_2$

Auch der kristalline, ungelöste Feststoff von **28** reagiert mit H_2dad zu $Ni(dad)_2$. Suspendieren der Kristalle in einer ammoniakalischen Methanol-Lösung und Durchmischen führt nicht zum gewünschten Ergebnis, jedoch beobachtet man innerhalb von anderthalb Stunden die charakteristische Rotfärbung von $Ni(dad)_2$.

Mit dieser Methode kann auch in der Lösung, die aus der Reaktion der Komplexe mit Olefinen oder Alkinen stammt, suspendierter Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** nachgewiesen werden. Wird zu der Olefin- oder Alkinlösung nach Entfernen des Nieder-

schlags erst konzentrierter Ammoniak und anschließend H₂dad-Lösung hinzugefügt, bildet sich an der Phasengrenze ein roter Feststoff. Dies ist besonders deutlich zu beobachten, wenn die Lösung nur dekantiert wurde. Hat man die Lösung zentrifugiert oder den Niederschlag mit einem Mikrofilter abfiltriert, lassen sich keine Nickel(II)-Ionen mehr in der überstehenden Lösung nachweisen. Demnach enthält die filtrierte Lösung keinen Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex mehr, bevor sie auf die GC-Säule gegeben wird.

Das zweite Äquivalent Nickel(II)-Ionen, das bei der Entstehung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes **28** frei wird, ließ sich mit dieser Methode nicht auffinden. Es könnte durch reduktive Eliminierung Nickel(0) entstehen. Ni(0) wäre durch Diacetyldioxim in der Lösung nicht nachzuweisen. Bei der reduktiven Eliminierung spalten sich zwei Liganden aus einem Komplex ML_xABⁿ⁺² ab, meistens unter Bildung einer neuen Verbindung A–B (Abb. 40). Dabei wird die Oxidationszahl des Metallatoms um zwei Einheiten erniedrigt, das Metallatom also reduziert.^[88]

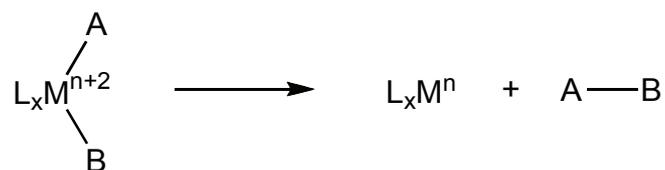


Abb. 40: Reduktive Eliminierung

Denkbar wären infolgedessen entweder ein Addukt aus dem *N,O*-Chelatlignanden und dem Aryllignanden (o-Tol–L¹, Mes–L¹), eine Verbindung aus dem *N,O*-Chelatlignanden und Triphenylphosphan (L¹–PPh₃) oder aus dem Aryllignanden und Triphenylphosphan (o-Tol–PPh₃, Mes–PPh₃). Läuft die reduktive Eliminierung erst nach der β-Hydrideliminierung ab, könnte sich aus der Nickel–Hydrid-Spezies beispielsweise freier *N,O*-Chelatlignand HL¹ bilden.

In den GC/MS-Spektren sind indessen keine Hinweise auf eines dieser möglichen Produkte der reduktiven Eliminierung zu finden, gleich, ob man davon ausgeht, dass die reduktive Eliminierung am Eduktkomplex (**1a**, **1b**) oder an der entstehenden Nickel–Hydrid-Spezies stattfindet. Nicht auszuschließen ist, dass ein solches Produkt ausfällt und sich so der Bestimmung entzieht. Das ist aber aufgrund der bisherigen Erkenntnisse

eher unwahrscheinlich, da auch in den EI-Massenspektren des Niederschlags keines dieser Produkte zu erkennen ist. Das Aryl-PPh₃-Addukt ist als Fragmentierungsprodukt [Aryl-PPh₃]⁺ aus den Massenspektren der Komplexe **1a** und **1b** bekannt.^[89]

Das Strukturmotiv des Bis(chelatligand)komplexes als Deaktivierungsprodukt eines Katalysators ist in der Literatur mehrfach bekannt.^[46, 47, 49, 53, 74] Für den in der Einleitung gezeigten Nickelkomplex **3** von BROOKHART ist ebenfalls der entsprechende Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex zu finden.^[46] BROOKHART vermutet, dass dieser über die Nickel-Hydrid-Spezies entsteht, aus der sich durch reduktive Eliminierung freier, protonierter Ligand bildet, der dann an eine im Katalysezyklus befindliche Nickel(II)-Spezies koordiniert.

Es wurden Versuche durchgeführt, den *N,O*-Chelatliganden ohne Base an Nickeldichlorid zu koordinieren. Bei der Umsetzung von Nickeldichlorid mit dem *N,O*-Chelatliganden **HL**¹ ohne Base in Methanol ergab die IR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse des Reaktionsgemischs keinerlei Umsetzung. Auch nach erneutem Lösen und Erhitzen unter Rückfluss war keine Reaktion festzustellen. Das gleiche ist zu beobachten, wenn man als Lösungsmittel Wasser verwendet. Der *N,O*-Chelatligand **HL**¹ kann unter diesen Bedingungen nicht koordinieren, ohne vorher deprotoniert zu werden. Das widerspricht der Vermutung, es könnte freier Ligand durch reduktive Eliminierung entstehen, der dann an Nickel koordiniert. Unter Umständen wird die Koordination des Liganden an Nickel jedoch durch die Bedingungen, unter denen die Katalyse stattfindet, ermöglicht.

Bekannt ist, dass sich bei der Zersetzung der Komplexe nach Insertion von Kohlenmonoxid Nickel(0)-Carbonyle bilden.^[60] Möglicherweise entsteht bei der Reaktion mit Olefinen und Alkinen ebenfalls eine Nickel(0)-Spezies, eventuell mit Triphenylphosphan und der jeweiligen ungesättigten Verbindung als Ligand. Diese wäre wahrscheinlich nicht stabil genug, um beispielsweise im Massenspektrometer detektiert zu werden. Bei der Zersetzung einer solchen Spezies entstehendes metallisches Nickel(0) wäre angesichts der geringen Menge an eingesetztem Komplex – von der die Hälfte außerdem zum Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex reagiert – im Niederschlag vermutlich nicht zu sehen.

Der amorphe Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** lässt sich auch durch Zugabe von zusätzlichen Nickelionen, an die die Nitrilgruppe koordinieren könnte, nicht auflösen. Dazu wurde **28** mit Nickeldichlorid in Methanol unter Rückfluss erhitzt, jedoch wurde auch nach Zugabe eines weiteren Äquivalents NiCl₂ keine Auflösung beobachtet. Von Interesse wäre die Löslichkeit in Acetonitril, also die Zugabe eines Lösungsmittels, das anstelle der Nitrilgruppe des *N,O*-Chelatliganden an das Nickelatom koordinieren könnte und somit in Konkurrenz zu dem *N,O*-Chelatliganden träte.

2.2 Zersetzung in Lösungsmitteln

2.2.1 Verhalten der Komplexe **1a** und **1b** gegenüber Wasser

Um eine mögliche Reaktion der Komplexe **1a** und **1b** mit Wasser zu untersuchen, wurden beide Komplexe mehrere Wochen in vollentsalztem Wasser gerührt. Durch die hohe Oberflächenspannung von Wasser und da die Komplexe sich in Wasser nicht lösen, blieben die Feststoffe an der Wasseroberfläche und zeigten keinerlei Reaktion. Auch IR-spektroskopisch konnte keine Änderung der Feststoffe nachgewiesen werden. Lediglich im EI-Massenspektrum der Feststoffe war das Signal des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes **28** zu erkennen, ein Zeichen für Zersetzung.

Da die beiden Komplexe von Wasser allenfalls benetzt werden, sich aber nicht lösen, wurde der Versuch mit Tetrahydrofuran, das mit der gleichen Menge Wasser vermischt wurde, wiederholt. Hier wurden klare, gelbe Lösungen erhalten. Erst nach zwei Wochen war eine erste Reaktion zu beobachten, beide Lösungen waren deutlich heller gelb gefärbt, am Kolbenrand bildete sich ein heller Feststoff. Nach mehreren Wochen haben sich beide Lösungen entfärbt, die Reaktion mit **1a** führte zu einem hellgrauen Niederschlag, die mit **1b** zu einem gelblichen. Das Produkt aus der Reaktion mit dem *o*-Tolylkomplex **1a** zeigt im IR- und im EI-Spektrum den Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** sowie Triphenylphosphan und das Oxid, **1a** hat sich also zersetzt. Die Analyse der Reaktion des Mesitylkomplexes **1b** ergibt im IR-Spektrum den unveränder-

ten Mesitylkomplex, im EI-Spektrum finden sich **28** und Triphenylphosphan. Die Zersetzung von **1b** war also nicht vollständig.

Die Zersetzung könnte auch von der Reaktion der beiden Komplexe mit Luftsauerstoff herrühren. Wasser scheint aufgrund der Reaktionszeiten keine herausragende Rolle bei der Zersetzung der Komplexe zu spielen. Da diese Versuche jedoch an Luft ausgeführt wurden, kann über den Einfluss von Wasser auf die Zersetzung der beiden Komplexe keine genauere Aussage getroffen werden. Die Experimente mit den Olefinen und Alkinen, in denen – abgesehen von den β -Hydrideliminierungsprodukten – immer nur der jeweilige Arylalkohol als Produkt oxidativer Zersetzung und kein Hydrolyseprodukt gefunden wurden, legen jedoch die Vermutung nahe, dass die Komplexe eher sauerstoff- als hydrolyseempfindlich sind.

Weitere Versuche zum Verhalten der Komplexe gegenüber Wasser wurden nicht durchgeführt. Um den Einfluss von Wasser auf die Stabilität der Komplexe von dem von Sauerstoff unterscheiden zu können, könnte ein Versuch unter Schutzgasatmosphäre mit entgastem thf durchgeführt werden, dem entgastes Wasser zugesetzt wird.

2.2.2 Zersetzung in Chloroform

In Lösung zersetzen sich die Komplexe im Laufe der Zeit. Meistens ist dies auf oxidative Spaltung der Nickel–Kohlenstoffbindung zurückzuführen. In chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan verläuft die Zersetzung jedoch besonders schnell, daher wurde die Reaktion von **1a** mit Chloroform untersucht. Wie bei den anderen Zersetzungsreaktionen entfärbt sich die gelbe Lösung nach einiger Zeit und wird trüb.

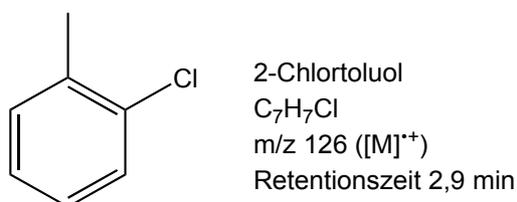


Abb. 41: Zersetzungsprodukt des o-Tolylkomplexes **1a** in Chloroform

Im Niederschlag findet man den Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** sowie Triphenylphosphan bzw. das Oxid. Das Gaschromatogramm der Lösung zeigt neben *o*-Cresol auch Chlortoluol (Abb. 41), in dessen Molekülpeak das Isotopenmuster von Chlor gut zu erkennen ist.

Unter Lichteinwirkung zersetzt sich Chloroform allmählich zu Phosgen und HCl.^[90] Die Bildung von Chlortoluol lässt sich daher mit der Reaktion des Komplexes mit HCl erklären.

2.3 An die Nitrilgruppe koordinierende Cokatalysatoren: AgBF₄

Die Nitrilgruppe am *N,O*-Chelatliganden bietet offensichtlich eine gute Möglichkeit, Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften zu nehmen. Da sie, wie aus dem Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** bekannt, an Metalle koordiniert, liegt es nahe, dem Katalysatorkomplex ein Metallsalz als Cokatalysator zuzusetzen, an das die Nitrilgruppe koordinieren kann. Dies könnte die katalytischen Eigenschaften beeinflussen und möglicherweise die Bildung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes verhindern oder erschweren.

Ein Metall, das eine Vorliebe für Stickstoffdonoren aufweist, ist Silber. In der Literatur bekannt sind Komplexe mit 3-Cyanoacetylacetonat-Liganden, die mit Silbersalzen umgesetzt wurden, um Koordinationsnetzwerke mit verschiedenen Metallen darzustellen. Das Silberion ist dabei von den Nitrilgruppen zweier Komplexe koordiniert und sorgt so für die Vernetzung.^[91] Als toluollösliches Silbersalz bietet sich Silbertetrafluoroborat an.

Mit AgBF₄ wurde zunächst ein Koordinationsversuch durchgeführt. Dazu wurden der Komplex [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** und AgBF₄ in stöchiometrischen Mengen in Toluol gelöst und über mehrere Tage NMR-spektroskopisch verfolgt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum war lediglich das Signal des Eduktkomplexes **1b** bei 23,7 ppm zu erkennen, auch nach einigen Tagen zeigte sich keine Veränderung. Die Nitrilgruppe am *N,O*-Chelatliganden befindet sich allerdings relativ weit weg vom Phosphoratom des Phosphanliganden. Eine Beeinflussung des Phosphoratoms müsste daher über mehrere Bindungen vermittelt werden.

Eine Koordination an die Nitrilgruppe hat demnach offensichtlich keine Auswirkung auf die chemische Verschiebung des Signals des Phosphoratoms im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Nach zwei Tagen bildete sich ein schwarzer Niederschlag von ausgefallenem Silber durch die photosensitive Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 .

Nach Entfernen des Lösungsmittels ließ sich jedoch ein Silber- $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ -Addukt **29** IR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 42). Im IR-Spektrum finden sich zwei Banden für die Valenzschwingung der Nitrilgruppe, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande von **1b** weist eine Wellenzahl von 2217 cm^{-1} auf. Ist Ag^+ an das Stickstoffatom der Nitrilgruppe koordiniert, verschiebt sich die Schwingung zu höheren Frequenzen, nämlich 2234 cm^{-1} . Dieses Phänomen ist auch im IR-Spektrum des Bis(*N,O*-chelatligand)nickelkomplexes **28** zu beobachten, der eine $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung von 2238 cm^{-1} aufweist.

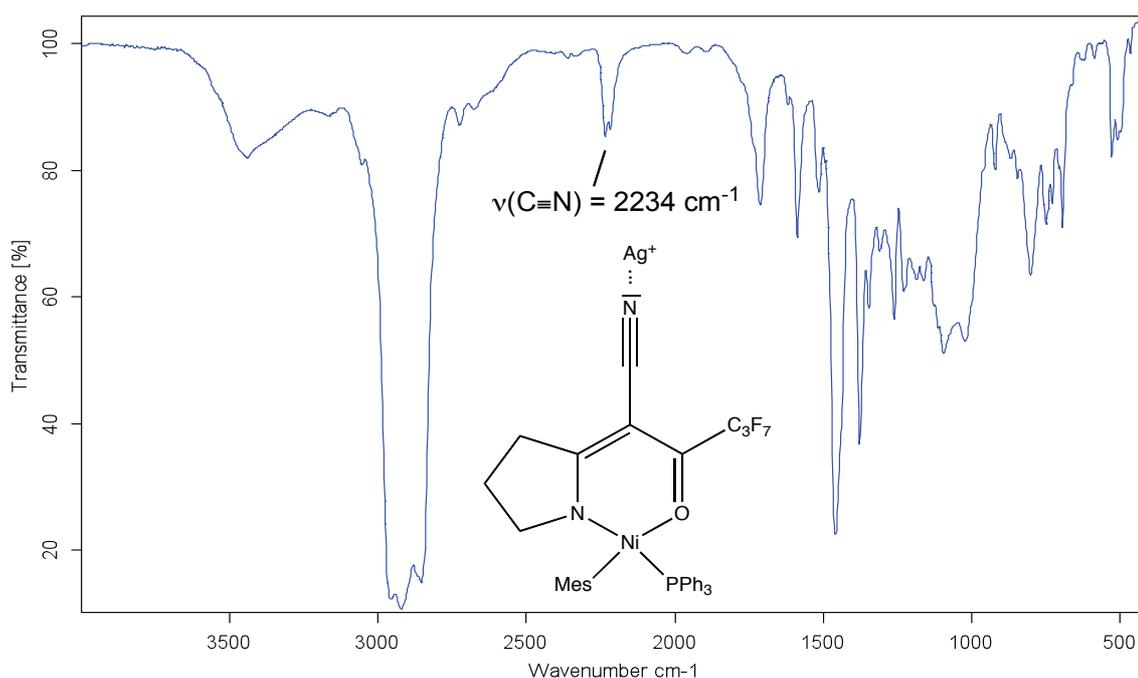


Abb. 42: IR-Spektrum des Ag^+ - $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ -Adduktes **29** in Nujol

Die Experimente zur Auswirkung von Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator auf die katalytische Aktivität von **1b** in der Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid wurden zunächst unter Standardbedingungen (10 bar CO , 40 bar Ethen, $60\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol, 20 h) durchgeführt. Silbertetrafluoroborat wurde in stöchiometrischer Menge zum Kom-

plex eingewogen. Dabei findet man eine geringere Effizienz als gewöhnlich, zwischen 580 und 670 g PK/g Ni. Verringert man jedoch den Anteil an Ethen von 40 auf 35 bar, so liegt die Effizienz (1990 g PK/g Ni) nur leicht unter der ohne zusätzliches AgBF_4 . Es lässt sich also bei der Katalyse mit zugesetztem Silbertetrafluoroborat keine Verbesserung der Effizienz erreichen.

Interessant ist die Farbe des Polyketons bei den Katalyseversuchen mit hinzugefügtem Silbertetrafluoroborat. Es entsteht kein weißes, sondern gelb oder hellbraun gefärbtes Polyketon. Das lässt darauf schließen, dass der Katalysatorkomplex im Polymer eingeschlossen wird und möglicherweise deshalb nicht mehr katalytisch aktiv ist. Offensichtlich reicht die geringe Menge von etwa 20 mg Katalysatorkomplex, um mehr als 3 g Polymer einzufärben. Die Farbe des Polymers ist nicht auf Silber(0) zurückzuführen, da dieses sich als schwarzer Feststoff oberhalb des Polyketons im Glaseinsatz absetzt. Ag^0 entsteht durch die Reduktion mit CO als Reduktionsmittel. Die gelbe Farbe deutet darauf hin, dass sich der Komplex bei Zusatz von Silbertetrafluoroborat nicht zersetzt, wie es ohne AgBF_4 der Fall ist.

2.4 Ersatz der Nitrilgruppe am *N,O*-Chelatliganden durch eine nichtkoordinierende Gruppe

Die Kristallstruktur von **28** zeigt, dass die einzelnen Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex-Einheiten über die Nitrilgruppe des *N,O*-Chelatliganden an das Nickelatom der nächsten Nickelkomplex-Einheit koordinieren.^[60] Dadurch wird sehr wahrscheinlich die Schwerlöslichkeit von **28** hervorgerufen, die eventuell zur Triebkraft der Bildung von **28** beiträgt (vgl. Kap. 2.1.4). Aus dieser Erkenntnis entstand die Idee, einen Nickelkomplex mit einem *N,O*-Chelatliganden herzustellen, der anstelle der Nitrilgruppe einen nichtkoordinierenden Substituenten aufweist, also zum Beispiel eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom, um so möglicherweise Einfluss auf die Bildung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes nehmen zu können. Synthetisiert wurden ein *N,O*-Chelatligand mit einem Wasserstoffatom anstelle der Nitrilgruppe sowie der entsprechende Nickelkomplex.

2.4.1 Ersatz der Nitrilgruppe durch H: Ligand- und Komplexsynthese

Inspiziert durch die Darstellung des *N,O*-Chelatliganden **HL**¹ [59] wurde zunächst die in Abb. 43 gezeigte Synthese entwickelt, bei der im ersten Schritt ein β -Ketoester **30** hergestellt wird. Dieser wird im zweiten Schritt in einer KNOEVENAGEL-Reaktion mit 3,4-Dihydro-5-methoxy-2*H*-pyrrol zu **31** umgesetzt und anschließend zu dem gewünschten *N,O*-Chelatliganden **HL**² decarboxyliert.

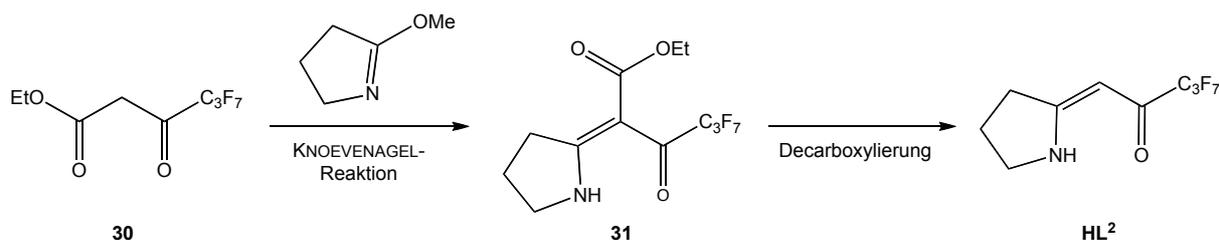


Abb. 43: Syntheschema für die geplante Synthese des *N,O*-Chelatliganden mit Wasserstoff anstelle der Nitrilgruppe

Für die Synthese des β -Ketoesters **30** kamen sowohl eine REFORMATZKI-Reaktion^[92] als auch eine CLAISEN-Kondensation^[93] in Frage (Abb. 44).

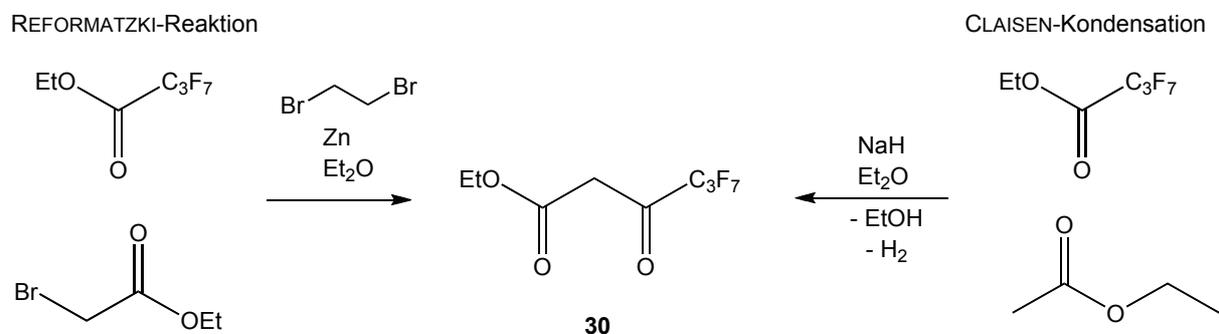


Abb. 44: Synthese des β -Ketoesters **30**

Die REFORMATZKI-Reaktion lieferte **30** in Ausbeuten von 31 %, durch die CLAISEN-Kondensation ließ sich die Ausbeute auf immerhin 44 % steigern. Da aber die anschließende KNOEVENAGEL-Reaktion zu **31** fehlschlug, wurde auf eine vielversprechendere einstufige Synthese^[94] zurückgegriffen (Abb. 45). Bei dieser Reaktion wird 2-Methyl-1-pyrrolin zunächst an der Methylgruppe durch Lithiumdiisopropylamid deprotoniert und anschließend in einer Additions-Eliminierungsreaktion nucleophil an das Kohlenstoff-

atom der Carbonylgruppe addiert. Im nächsten Schritt wird die Ethanolatgruppe abgespalten.

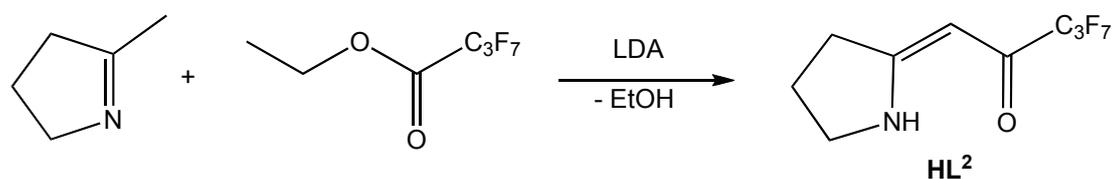


Abb. 45: Einstufige Synthese des *N,O*-Chelatliganden mit Wasserstoff **HL²**

Durch diese Trifluoracetylierung von 2-Methyl-1-pyrrolin erhält man den Liganden **HL²** in Ausbeuten von 33-60 %. **HL²** lässt sich sehr gut durch Sublimieren reinigen.

Abb. 46 zeigt einen Ausschnitt aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **HL²** in deuteriertem Benzol, in dem die Signale der Kohlenstoffatome an der perfluorierten n-Propylgruppe des Liganden zu sehen sind. Die Daten zu den einzelnen Signalen sind in Tab. 2 aufgelistet.

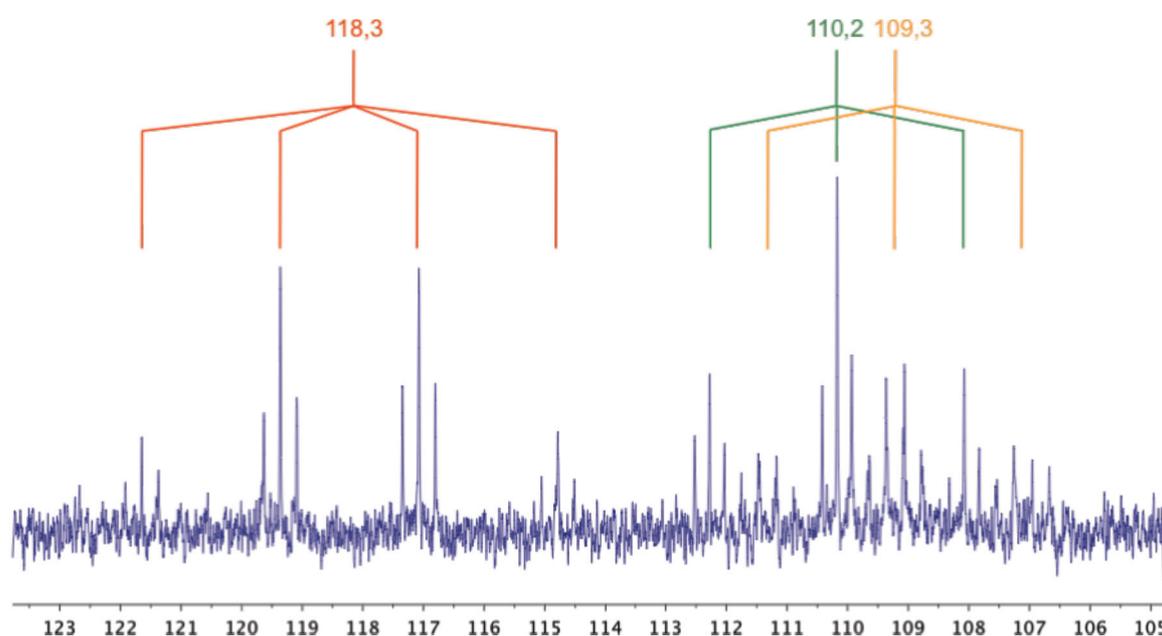


Abb. 46: Ausschnitt aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **HL²** in C₆D₆, (δ in ppm, 125 MHz), Signale der perfluorierten n-Propylgruppe (Zuordnung s. Tab. 2)

Bei 118,3 ppm ist das Signal der CF₃-Gruppe zu erkennen (**C3F₃**), ein Quadruplett vom Triplet, da dieses Kohlenstoffatom sowohl mit den direkt gebundenen Fluoratomen

koppelt als auch mit den Fluoratomen des benachbarten Kohlenstoffatoms C2. Die Kopplungskonstante beträgt für die $^1J_{\text{FC}}$ -Kopplung 288 Hz, für die $^2J_{\text{FC}}$ -Kopplung 34 Hz, sie liegen demzufolge in der Größenordnung, die in der Literatur genannt wird.^[95] Bei 110,2 ppm findet man ein Triplet vom Triplet für die CF_2 -Gruppe, die an die Carbonylgruppe gebunden ist (C1F_2) und mit den Fluoratomen der CF_2 -Gruppe in der Mitte der Seitenkette koppelt. In diesem Fall sind die Kopplungskonstanten etwas kleiner, 264 Hz für die $^1J_{\text{FC}}$ -Kopplung, 31 Hz für die $^2J_{\text{FC}}$ -Kopplung (vgl. ^[95]). Das mittlere Kohlenstoffatom der n-Propylseitenkette (C2F_2) verursacht ein Triplet vom Sextett bei 109,3 ppm, das teilweise von den Peaks der CF_2 -Gruppe daneben überlagert wird. Die Signalintensitäten lassen darauf schließen, dass es sich tatsächlich um ein Sextett handelt (1:5:10:10:5:1).

Tab. 2: Chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der $^1J_{\text{FC}}$ - und $^2J_{\text{FC}}$ -Kopplungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der perfluorierten n-Propylgruppe von HL^2

C-Atom	δ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{FC}}$ / Hz	$^2J_{\text{FC}}$ / Hz
$\text{C1F}_2\text{C2F}_2\text{C3F}_3$	118,3	qt	288	34
$\text{C1F}_2\text{C2F}_2\text{C3F}_3$	110,2	tt	264	31
$\text{C1F}_2\text{C2F}_2\text{C3F}_3$	109,3	tsext	265	38

Um den Katalysatorkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ **32** darzustellen, wurde HL^2 mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid deprotoniert und an den Komplex $[\text{NiBrMes}(\text{PPh}_3)_2]$ **33** koordiniert (Abb. 47).

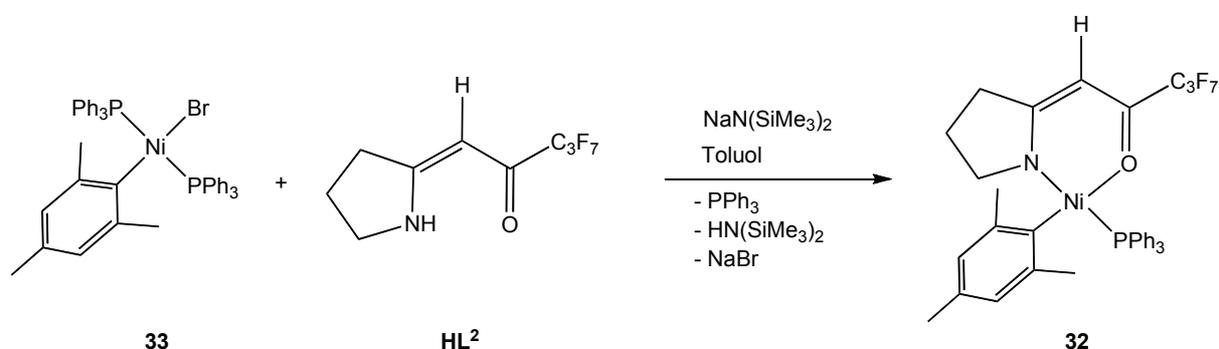


Abb. 47: Synthese des Nickelkomplexes mit dem *N,O*-Chelatliganden mit Wasserstoff, **32**

Die Reaktion lieferte den Nickelkomplex **32** mit Ausbeuten von 56 %. **32** wurde vollständig charakterisiert.

2.4.2 Zeitabhängige Katalyseversuche mit $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ (**32**)

Mit dem Nickelkomplex **32** wurden abgesehen von den Standardversuchen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität auch zeitabhängige Katalyseversuche durchgeführt, d.h. unter Standardbedingungen (10 bar CO, 40 bar Ethen, 60 °C in Toluol), jedoch wurde die Reaktion nach definierten Zeitspannen abgebrochen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Versuche unter identischen Bedingungen in demselben Autoklaven mit demselben Glaseinsatz, demselben Heizrührer bei gleicher Rührstufe, mit demselben Magnetührstab etc. durchgeführt.

Für jedes Experiment wurde die Ausbeute an Polyketon bestimmt und daraus die Effizienz nach Gl. 2 berechnet.

$$\text{Gl. 2:} \quad \text{Effizienz} = \frac{m_{\text{Polyketon}} [\text{g}]}{m_{\text{Nickel}} [\text{g}]}$$

Nach den ersten Versuchen stellte sich heraus, dass die Ergebnisse deutlich voneinander abweichen, wenn der Autoklav innerhalb von anderthalb Stunden bei Raumtemperatur abkühlt und dann belüftet oder über Nacht zum Abkühlen stehengelassen und dementsprechend erst danach belüftet wird. Im letzteren Fall bleibt die Lösung die ganze Nacht unter Druck und hat so noch die Gelegenheit weiterzureagieren. Deswegen wird hier zwischen diesen beiden Abkühlzeiten unterschieden (Tab. 3). Dies spielt jedoch nur bei den Katalyseversuchen mit wenigen Stunden Reaktionsdauer eine Rolle. Grundsätzlich hat die Abkühlzeit keinen Einfluss auf die Menge an Polyketon, da beim Heizen über Nacht immer mehr Polyketon entsteht als beim Abkühlen des Autoklaven über Nacht.

Wird der Katalyseversuch ohne Erwärmen auf 60 °C durchgeführt, also nur unter Aufpressen von Ethen und Kohlenmonoxid, so bildet sich kein Polymer. Das Reaktionsgemisch muss demnach zumindest am Anfang erwärmt werden, um die Reaktion zu starten, woraus sich schließen lässt, dass die Copolymerisation eine gewisse Aktivie-

rungsenergie benötigt. Bei Abbruch der Reaktion nach einer bestimmten Zeit reicht die Energie aus, um die Reaktion noch weiter fortzuführen, wie die Versuche mit dem Abkühlen über Nacht gezeigt haben, allerdings nicht in dem Maße wie bei 60 °C.

Tab. 3: Ergebnisse aus der zeitabhängigen Katalyse mit 32

Dauer der Katalyse/h	Abkühlzeit	Ausbeute an Polyketon/g	Effizienz/g PK/g Ni
0,5	1,5 h	0,019	10
1	1,5 h	0,045	30
2	1,5 h	0,056	30
20	1,5 h	0,81	420
41	1,5 h	0,66	400
72	1,5 h	0,81	400
0,5	Nacht	0,11	70
1	Nacht	0,22	130
2	Nacht	0,14	80
5	Nacht	0,24	130

(Detaillierte Tabelle zu den zeitabhängigen Katalyseversuchen s. Experimententeil)

Trotz des Versuchs, alle äußeren Einflüsse durch Verwendung derselben Geräte und gleicher Bedingungen auszuschließen und der sorgfältigen Durchführung der Versuche, weisen die Effizienzen eine relativ große Streuung auf. Für den Versuch zur Untersuchung der katalytischen Aktivität mit einer Katalysedauer von zwanzig Stunden wurden drei sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden, mit Effizienzen von 70, 370 und 830 g PK/g Ni. Geringfügige Abweichungen könnten sich dadurch ergeben haben, dass die Versuche in diesem Fall nicht unter exakt gleichen Bedingungen (anderer Glaseinsatz und anderer Magnetührstab) durchgeführt wurden. Es lässt sich jedoch vermuten, dass möglicherweise das verwendete Toluol nicht ganz trocken gewesen sein könnte und die starke Streuung darauf zurückzuführen ist. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass sich bei Anwesenheit von Wasser kein Polyketon bildet.^[60]

Möglicherweise spielen aber auch noch andere Faktoren eine Rolle, die zur Unterdrückung der katalytischen Aktivität führen, wie beispielsweise die Qualität des verwendeten Ethens und des Kohlenmonoxids sowie des Toluols und des als Schutzgas genutzten

Stickstoffs. Hinzu kommt, dass die Mengen an Ethen und CO während des Aufpressens nur über den Druck kontrolliert werden können, was zu schwankenden Einwaagen an beiden Gasen führt.

Die Auftragung der Effizienz von **32** gegen die Reaktionsdauer in Abb. 48 zeigt, dass die Ausbeute an Polyketon und damit die Effizienz mit zunehmender Reaktionsdauer zunimmt. Deutlich erkennbar sind die Unterschiede in der Ausbeute, die durch das verschieden lange Abkühlen des Autoklaven entstehen. Für die Versuche, in denen der Autoklav nach anderthalb Stunden Abkühlen belüftet wurde, findet man einen moderaten Anstieg der Ausbeute an Polyketon.

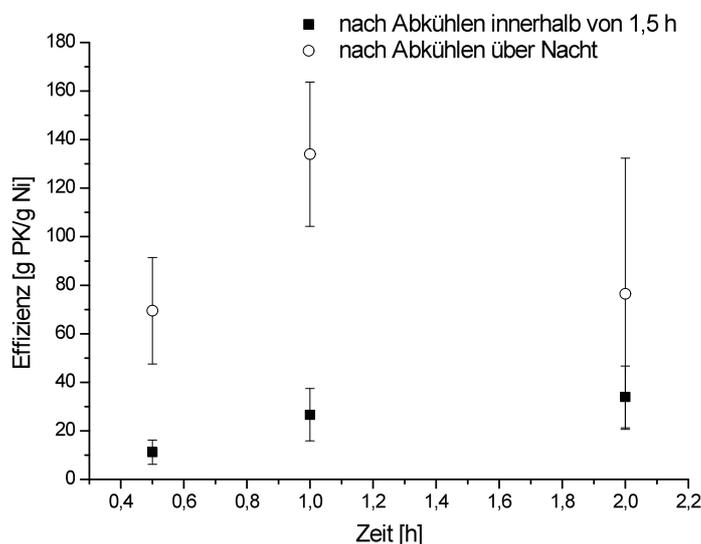


Abb. 48: Effizienz von **32** in Abhängigkeit von der Zeit

Im Falle der Experimente mit Belüften nach Abkühlen über Nacht steigt die Polyketonmenge deutlich stärker an. Hier zeigt sich auch eine deutlich größere Streuung der Ausbeuten. Lässt man den Autoklaven nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde über drei Tage abkühlen, erreicht man sogar eine Effizienz von fast 400 g PK/g Ni, die der nach zwanzig Stunden Reaktionszeit nahekommt.

Die Charakterisierung eines Katalysators erfolgt nicht nur über die Bestimmung der Effizienz, sondern auch die Angabe seiner katalytischen Produktivität sowie seiner katalytischen Aktivität. Dabei gibt die Produktivität die Gesamtmenge an Produkt an,

die sich mit einer bestimmten Menge an Katalysator erzeugen lässt, beschrieben durch die Umsatzzahl TON (engl. turnover number, Gl. 3).^[62]

$$\text{Gl. 3: } TON = \frac{n_{\text{Produkt}} [mol]}{n_{\text{Katalysator}} [mol]}$$

Die katalytische Aktivität eines Katalysators definiert sich als Umsatz pro Zeit, also die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts in Abhängigkeit von der Katalysatormenge, und kann mit der Umsatzfrequenz TOF (engl. turnover frequency) nach Gl. 4 ausgedrückt werden.^[62]

$$\text{Gl. 4: } TOF = \frac{TON}{t[h]}$$

Tab. 4 enthält die sich aus Tab. 3 durch die Gleichungen 3 und 4 ergebenden Mittelwerte von TON und TOF für den Komplex **32**.

Tab. 4: Mittelwerte für Effizienz, Umsatzzahl und Umsatzfrequenz von **32** in Abhängigkeit von der Zeit

Dauer der Katalyse/h	Effizienz/g PK/g Ni	TON	TOF
0,5	15	10	24
1	20	30	28
2	35	70	18
20	420	440	22
41	400	420	10
72	400	420	6

Der Vergleich mit der zeitabhängigen Änderung von Umsatzzahl und Umsatzfrequenz des Katalysatorkomplexes **1b**, bei dem es sich um einen der bislang aktivsten Komplexe handelt, zeigt sehr unterschiedliches Verhalten der beiden Komplexe. **1b** und **32** unterscheiden sich nur durch den Substituenten R3 am *N,O*-Chelatliganden, CN im Fall von **1b** und H bei **32**. Während die Umsatzfrequenz bei **1b** innerhalb eines Zeitraums von ungefähr drei Stunden nach Beginn der Katalyse ihren höchsten Wert erreicht und danach stark absinkt (Tab. 5)^[60], bleibt sie bei **32** über einen Zeitraum von zwanzig

Stunden annähernd konstant und nimmt erst danach ab. Nach etwa drei Stunden ist die Katalyse mit **1b** im Wesentlichen beendet, da keine signifikante Zunahme des Polyketons mehr beobachtet wird.^[60] Bei **32** ist dies erst nach zwanzig Stunden der Fall.

Tab. 5: Umsatzzahl und Umsatzfrequenz von **1b** in Abhängigkeit von der Zeit^[60]

Dauer der Katalyse/h	TON	TOF
0,5	40	80
1	650	650
2,5	1700	670
5	2300	460
20	2020	40

Insgesamt zeigen die Versuche zur katalytischen Aktivität von **32**, dass die Nitrilgruppe am *N,O*-Chelatliganden einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität, aber auch die Lebensdauer des Katalysators hat. **1b** erreicht eine hohe Effizienz, verfügt aber nur über eine relativ kurze Lebensdauer, während **32** im Gegensatz zu **1b** eine relativ geringe katalytische Aktivität aufweist, aber über einen deutlich längeren Zeitraum katalysiert.

Wird die Katalyselösung nach dem Belüften des Autoklaven mit Hilfe von GC/MS untersucht, so finden sich der *N,O*-Chelatligand **HL²** und Triphenylphosphan bzw. Triphenylphosphanoxid sowie je nach Dauer der Katalyse unterschiedliche Mengen von Mesitylen und Mesitylaldehyd (Abb. 49 und 50).

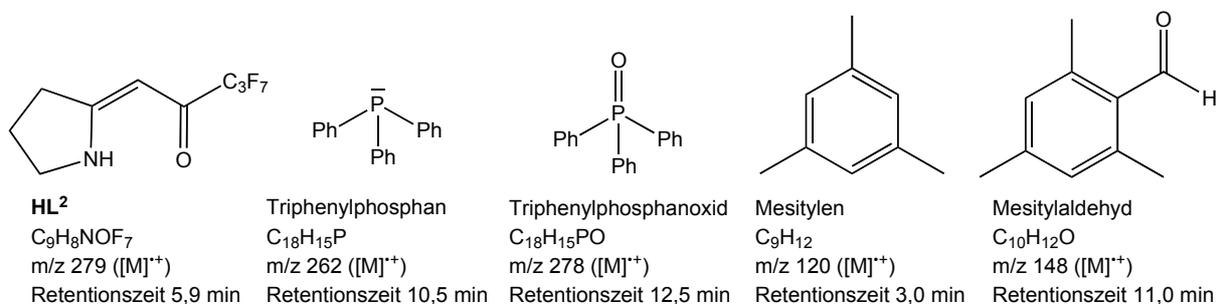


Abb. 49: Reaktionsprodukte im GC/MS nach der Katalyse mit **32**

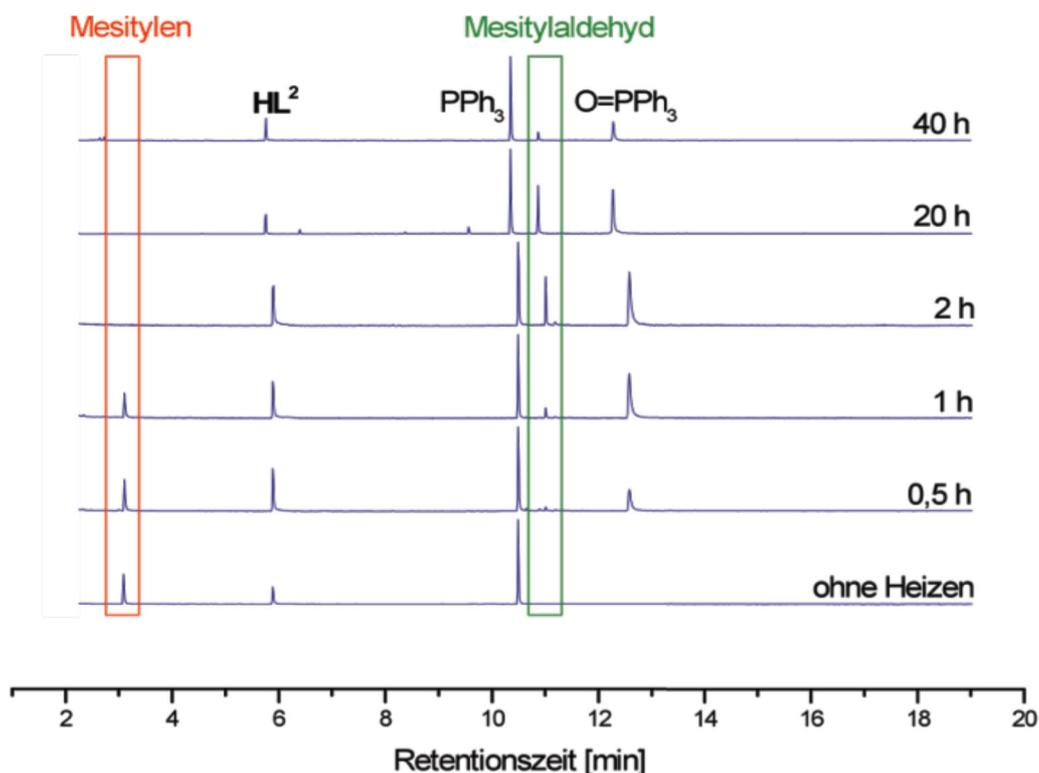


Abb. 50: GC-Spektren der Lösung im zeitlichen Verlauf der Katalyse (Die Menge an PPh_3 wurde auf 1 normiert und alle anderen Substanzen in Relation dazu gesetzt.)

Betrachtet man die GC-Spektren in Abb. 50, so fällt auf, dass der Mesitylligand nach einer kurzen Reaktionszeit hauptsächlich als Mesitylen und nur zu einem sehr geringen Anteil als Mesitylaldehyd wiederzufinden ist. Je länger die Reaktion durchgeführt wird, desto mehr nimmt der Anteil an Mesitylen ab, während der Anteil an Mesitylaldehyd zunimmt. Nach zwei Stunden ist bereits fast kein Mesitylen mehr in der Lösung enthalten. Eine maximale Menge an Mesitylaldehyd findet man bei einer Reaktionsdauer von etwa zwanzig Stunden. Nach vierzig Stunden nimmt auch der Anteil an Mesitylaldehyd signifikant ab. Das GC/MS-Spektrum der Lösung, die während des Katalyseversuchs nicht auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde, weist lediglich Mesitylen auf, keinen Mesitylaldehyd.

Dies lässt sich folgendermaßen interpretieren: Am Anfang der Katalyse liegt der Komplex noch hauptsächlich als der Ausgangskomplex **32** vor, der sich auf der GC-Säule zu Mesitylen, dem *N,O*-Liganden HL^2 und Triphenylphosphan zersetzt, wie in Kap. 2.1.2.1 erläutert wurde. Bei längerer Durchführung der Katalyse wird Kohlenmonoxid in die Nickel–Arylbindung insertiert und es bildet sich der Acylkomplex **34** (Abb. 51). Dieser zersetzt sich auf der GC-Säule zu Mesitylaldehyd, dem *N,O*-Liganden HL^2 und Triphe-

nylphosphan. Demnach liegt am Anfang nur wenig Komplex mit insertiertem Kohlenmonoxid vor, im Laufe der Katalyse setzt sich immer mehr Komplex mit CO zum Acylkomplex um, bis der Katalysator nach zwei Stunden vollständig als Acylkomplex vorliegt.

Das Auffinden des Mesitylaldehyds im GC/MS-Spektrum kann als indirekter Nachweis des Acylkomplexes **34** angesehen werden und damit als Nachweis der Insertion von CO in die Nickel–Arylbinding als erstem Reaktionsschritt in der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen.

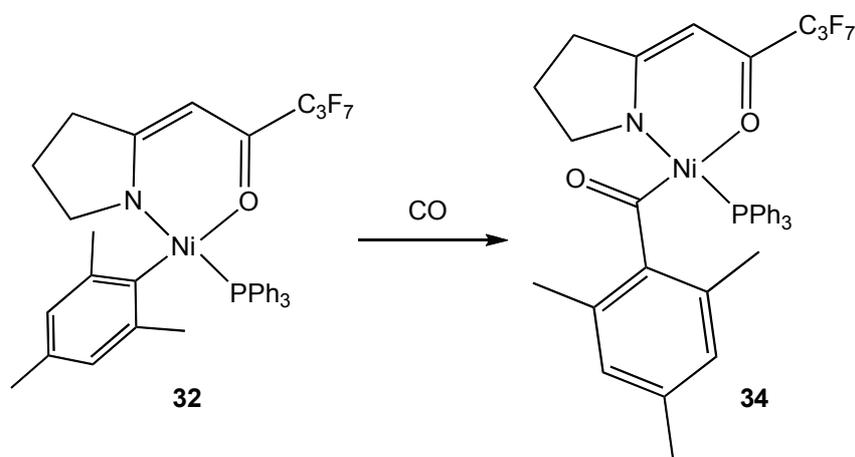


Abb. 51: Bildung des Acylkomplexes **34**

Um anhand der GC/MS-Spektren eine verlässliche Aussage über den Anteil an Mesitylen und Mesitylaldehyd in der Lösung nach der Katalyse treffen zu können, wurden die beiden Komponenten auf die Summe aus Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid normiert. Aufgrund der guten Löslichkeit von PPh_3 und OPPh_3 in Toluol und der Tatsache, dass für die Katalyseversuche maximal 25 mg Komplex in 10 mL Toluol gelöst werden, kann man davon ausgehen, dass der Phosphanligand der gesamten Menge an eingesetztem Katalysatorkomplex wie auch die oxidierte Form vollständig in Lösung bleiben. Bezogen auf den Mesitylliganden muss bedacht werden, dass dieser nicht nur in Form von Mesitylen und Mesitylaldehyd vorliegt, sondern auch ein Teil als Endgruppe mit dem entstehenden Polyketon ausfällt und so der quantitativen Bestimmung entzogen wird.

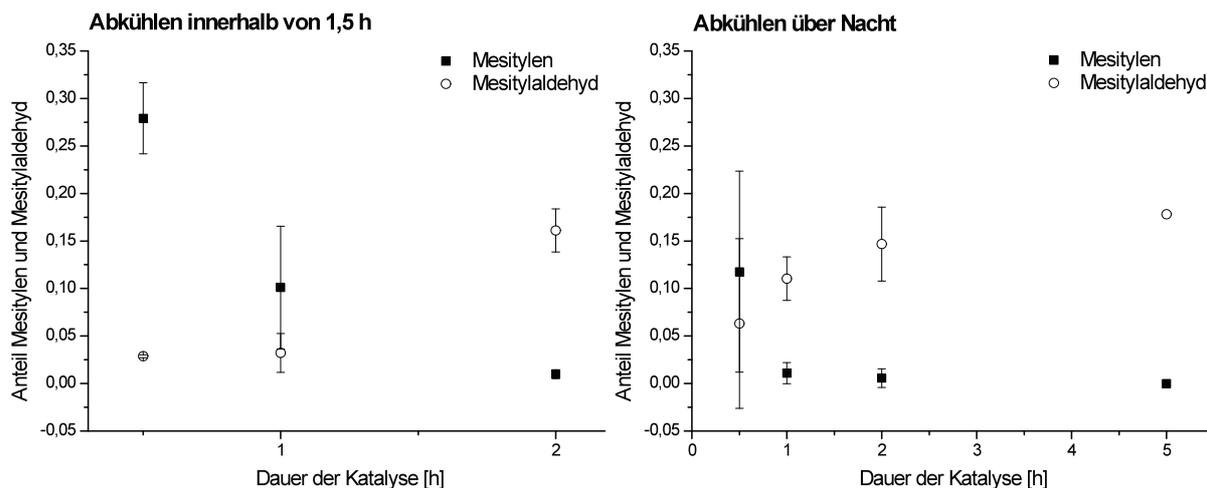


Abb. 52: Anteil an Mesitylen und Mesitylaldehyd in Abhängigkeit von der Dauer der Katalyse
(Eine Tabelle mit den detaillierten Daten findet sich im Experimentalteil.)

Abb. 52 zeigt, wie sich der Anteil an Mesitylen und Mesitylaldehyd im Verlauf von zwei bzw. fünf Stunden Katalyse ändert, aufgeteilt nach den beiden Abkühlzeiten von anderthalb Stunden und über Nacht. Mit diesen beiden Diagrammen lässt sich die qualitative Aussage (s.o.) über die Abnahme von Mesitylen und die Zunahme von Mesitylaldehyd quantitativ bestätigen. Beim Vergleich beider Diagramme erkennt man, dass der Anteil an Mesitylen beim Abkühlen innerhalb von anderthalb Stunden deutlich höher ist als beim Abkühlen über Nacht. Im Gegensatz dazu ist der Anteil an Mesitylaldehyd beim Abkühlen über Nacht höher. Das stimmt mit den höheren Ausbeuten an Polyketon überein, die beim Abkühlen über Nacht gefunden werden. Es bestätigt, dass weiterhin CO insertiert und die Copolymerisation fortgesetzt wird, wenn der Autoklav über Nacht unter Druck stehen bleibt.

In Abb. 53 ist die Entwicklung des Anteils an Mesitylen und Mesitylaldehyd über einen Zeitraum von vierzig Stunden zu sehen. Wie oben erwähnt, findet man bei zwanzig Stunden ein Maximum an Mesitylaldehyd, während nach vierzig Stunden der Anteil an Mesitylaldehyd deutlich zurückgegangen ist. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator nach zwanzig Stunden ein Maximum seiner Aktivität erreicht hat, gleichzeitig aber auch, dass selbst nach zwanzig Stunden noch nicht jeder Komplex Ethen insertiert hat, was möglicherweise die geringe Effizienz erklärt. Abgesehen von Mesitylaldehyd sind im GC/MS-Spektrum nach vierzig Stunden keine Hinweise auf den Mesitylliganden zu

finden, er befindet sich daher entweder als Endgruppe im Polymer oder hat sich zu einer schwerlöslichen Substanz zersetzt, die mit dem Polymer ausgefallen ist. Eine Möglichkeit wäre die Entstehung von kurzkettigen Polymeren, die alle eine Mesitylendgruppe enthalten würden.

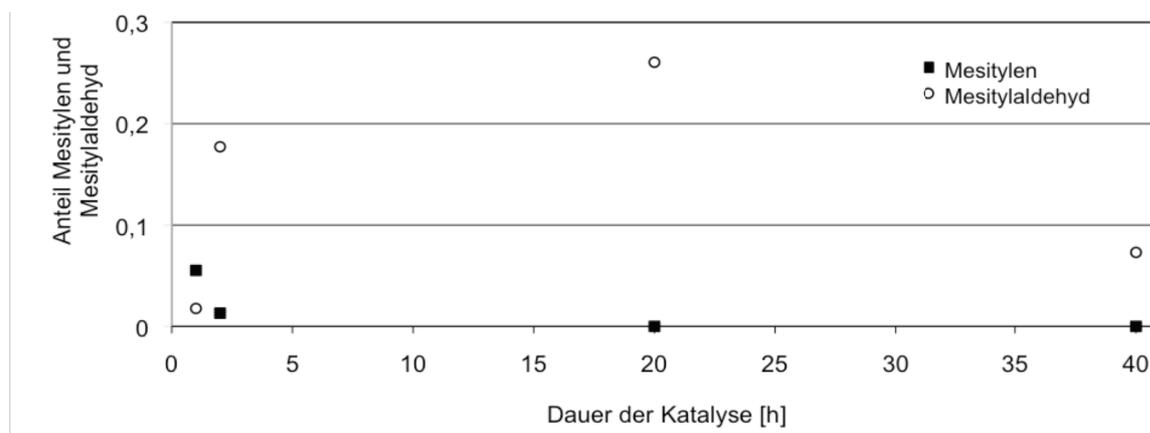


Abb. 53: Entwicklung des Anteils an Mesitylen und Mesitylaldehyd über vierzig Stunden

Der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex mit **HL²** (**35**) konnte in den GC/MS-Spektren nicht gefunden werden. Unabhängig von einer möglichen Bildung als Deaktivierungsprodukt bei der Katalyse wurde dieser Komplex ebenfalls aus Nickeldibromid und **HL²** synthetisiert (Abb. 54) und vollständig charakterisiert. Man erhält ihn als hellgrünen pulverigen Feststoff.

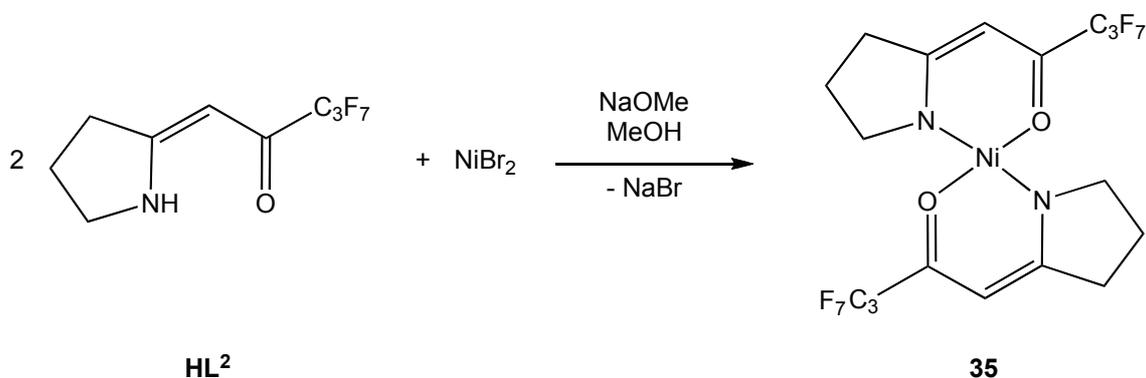


Abb. 54: Synthese des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes mit **HL²** (**35**)

Wie zu erwarten, ist dieser Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ **35** deutlich besser löslich als der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28**, zum Beispiel in Chloroform, thf, Methanol und Toluol, er würde also wahrscheinlich nicht ausfallen. Ein GC/MS-Spektrum von **35** in Toluol zeigt im Wesentlichen HL^2 und nur einen geringen Anteil an **35**, so dass man davon ausgehen kann, dass **35** sich auf der GC-Säule zersetzt. Falls **35** sich also während der Katalyse bilden sollte, ließe der Komplex sich mit Hilfe von GC/MS nicht detektieren, so dass hierzu keine Aussage getroffen werden kann. Um herauszufinden, ob sich **35** als Zersetzungsprodukt des $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ -Komplexes **32** bildet, müsste die Zersetzung des Komplexes **32** untersucht werden. Verifizieren ließe sich die Bildung von **35** bei der Zersetzung dann beispielsweise durch einen Vergleich der Carbonylbande im IR-Spektrum des gefundenen Zersetzungsprodukts mit den Carbonylbanden in den IR-Spektren von HL^2 , **32** und **35**.

2.5 Weitere Nickelkomplexe mit neuen *N,O*-Chelatliganden

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hängt die katalytische Aktivität für die Homopolymerisation von Ethen laut BROOKHART stark vom sterischen Anspruch am Stickstoffdonoratom des *N,O*-Chelatliganden ab. BROOKHART wies nach, dass die Katalysatoraktivität durch einen Substituenten mit hohem sterischen Anspruch wie einem isopropylsubstituierten Arylring am Stickstoff deutlich erhöht wird.^[44-46] *N,O*-Chelatliganden dieser Art finden sich häufiger in der Literatur, auch mit ähnlichen Nickelkomplexen wie den hier beschriebenen, die allerdings nur auf ihre katalytische Aktivität für die Polymerisation von Ethen hin untersucht wurden.^[48, 96] Es erschien daher lohnenswert, Komplexe mit höherem sterischen Anspruch am Stickstoffdonoratom zu synthetisieren und ihre katalytische Aktivität für die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen zu überprüfen, um so möglicherweise sowohl die Aktivität zu erhöhen als auch den statistischen Einbau von Ethen zu ermöglichen.

Zu dieser Überlegung, den sterischen Anspruch am Stickstoffdonoratom zu erhöhen, passt ein im Rahmen meiner Diplomarbeit^[58] synthetisierter, aber nicht vollständig charakterisierter Komplex (**36**), dessen *N,O*-Chelatligand HL^3 am Stickstoffatom eine *p*-Tolylgruppe trägt (Abb. 55).

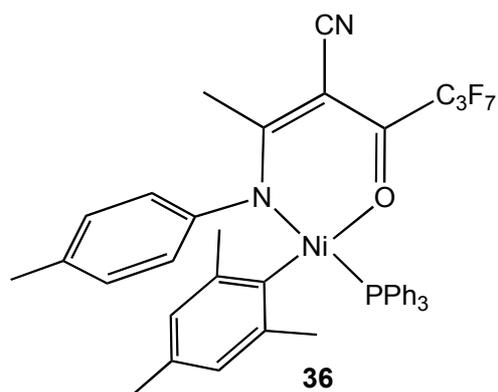


Abb. 55: Komplex mit am N p-tolylsubstituiertem *N,O*-Chelatliganden, $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ **36**

Von $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ **36** konnten durch langsame Kristallisation in einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch Kristalle erhalten werden, die auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht wurden. Für die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen zeigt **36** eine Effizienz von 210 g PK/g Ni.

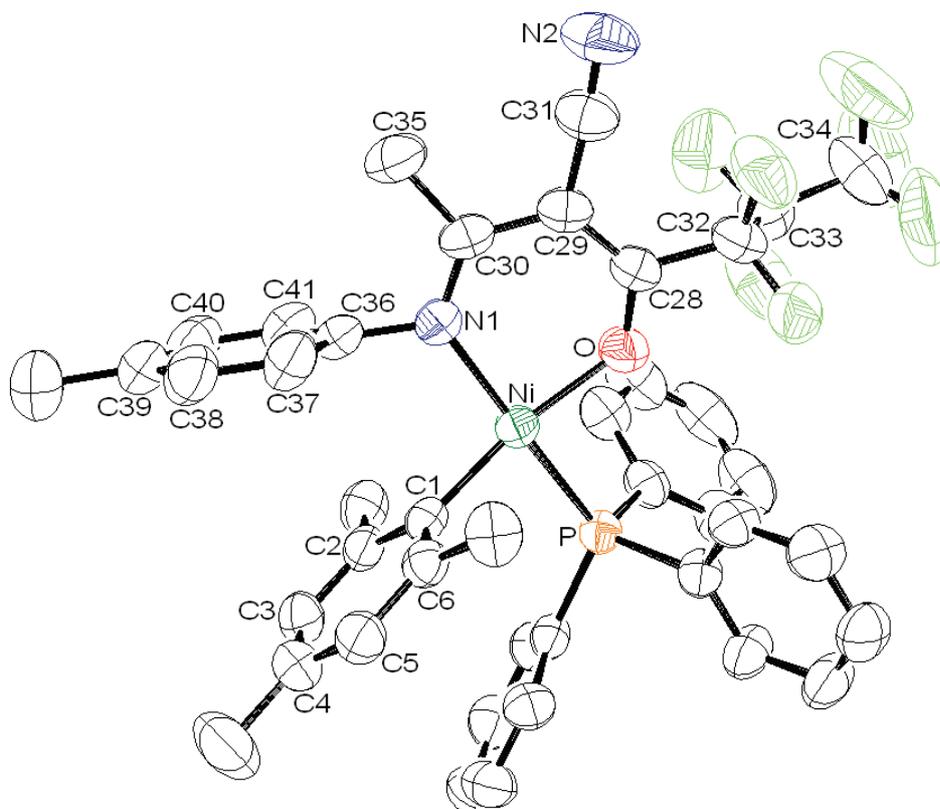


Abb. 56: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ **36**

Die Kristallstruktur der roten Kristalle des $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPH}_3]$ -Komplexes (**36**, Abb. 56) zeigt, dass das Nickelatom quadratisch-planar koordiniert ist, entsprechend dem bekannten $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPH}_3]$ -Komplex **1a**.^[19] Die Ebenen in **36**, die durch die Atome N, Ni und O sowie C1, Ni und P aufgespannt werden, schneiden sich in einem Winkel von 12° , während die entsprechenden Ebenen im Kristall von **1a** lediglich in einem Winkel von 2° zueinander stehen. Die Verzerrung von **36** im Kristall könnte durch Packungseffekte hervorgerufen werden. In Lösung liefert **36** scharfe Signale im NMR-Spektrum, folglich ist die Substanz diamagnetisch und eine Verzerrung in Lösung nicht erkennbar. Der Bisswinkel des *N,O*-Chelatliganden zum Nickelatom beträgt 92° , sehr ähnlich zu dem in **1a** (91°). Bei der Betrachtung der Bindungslängen in dem von dem *N,O*-Chelatliganden und Nickel gebildeten Sechsring fällt auf, dass die Zuordnung der Einfach- und Doppelbindungen wie oben gezeigt (Abb. 55) nicht ganz zutreffend ist, da die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C30–C29 länger als die zwischen C29–C28 ist. Entspräche die Struktur der Abbildung, müsste es umgekehrt sein. Dies ist wahrscheinlich in der Delokalisierung des π -Systems begründet.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [$^\circ$] von **36**

Ni–N1	1,961(2)	N1–Ni–O	91,92(8)
Ni–O	1,9137(19)	P–Ni–O	86,40(6)
Ni–C1	1,906(3)	C1–Ni–P	87,67(7)
Ni–P	2,2031(7)	N1–Ni–C1	95,34(10)
N1–C30	1,313(3)	C1–Ni–O	168,44(10)
C30–C29	1,446(4)	N1–Ni–P	171,59(7)
C29–C28	1,393(4)	C36–N1–Ni–C1	19,21
C28–O	1,265(3)	\sphericalangle Ebene N–Ni–O und C1–Ni–P	12,48
N1–C36	1,441(4)	\sphericalangle Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und p-Tol (mean plane C36, C37, C38, C39, C40, C41)	87,74
C31–N2	1,140(3)	\sphericalangle Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und Mes (C1, C2, C3, C4, C5, C6)	87,12
C28–C32	1,544(4)	\sphericalangle Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und L^3 (mean plane N1, C30, C29, C28, O)	12,59

Der sterische Anspruch am Stickstoffdonoratom des *N,O*-Chelatliganden lässt sich noch deutlich erhöhen, wenn man – wie BROOKHART^[44, 45] oder ROJAS^[96] – anstelle der

p-Tolylgruppe einen Arylsubstituenten einführt, der an beiden ortho-Positionen eine Isopropylgruppe enthält, also einen 2,6-Diisopropylphenylrest (**HL**⁴, Abb. 58).

Im ersten Schritt wurde zunächst für die Synthese dieses Liganden (**HL**⁴) eine Vorstufe (**37**) dargestellt (Abb. 57).^[58, 59, 97]

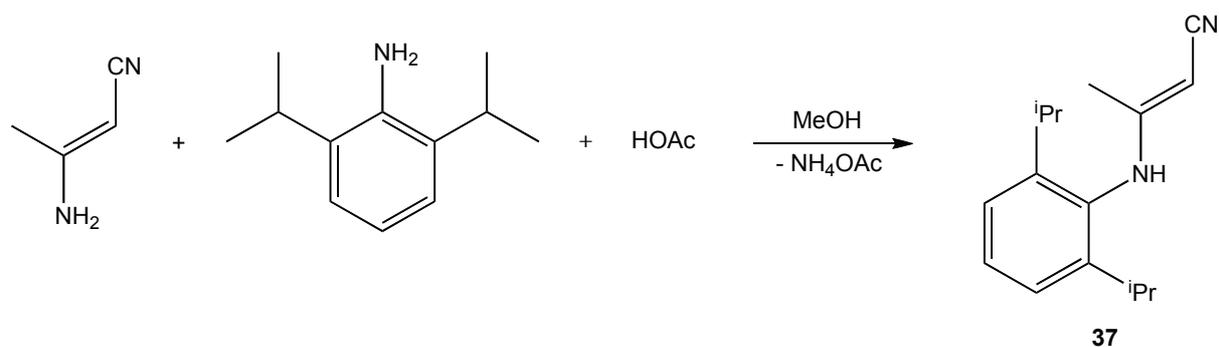


Abb. 57: Synthese der Ligandvorstufe **37** mit einem 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten am Stickstoff

Dabei setzt man 3-Aminocrotonsäurenitril mit 2,6-Diisopropylanilin in Gegenwart von konzentrierter Essigsäure um. Diese Reaktion lässt sich sowohl in Methanol als auch in Wasser durchführen, allerdings sind die Ausbeuten in Wasser mit 21 % schlechter als in Methanol mit 33 %. Durch Vergrößerung des Ansatzes der Reaktion in Methanol von 12,5 mmol auf 50 mmol lässt sich die Ausbeute von **37** auf 47 % steigern, da das Produkt in diesem Falle aus Methanol ausfällt und sich durch Rühren in Diethylether rein erhalten lässt. Beim Umkristallisieren aus Diethylether bilden sich farblose bis weiße Kristalle von **37**.

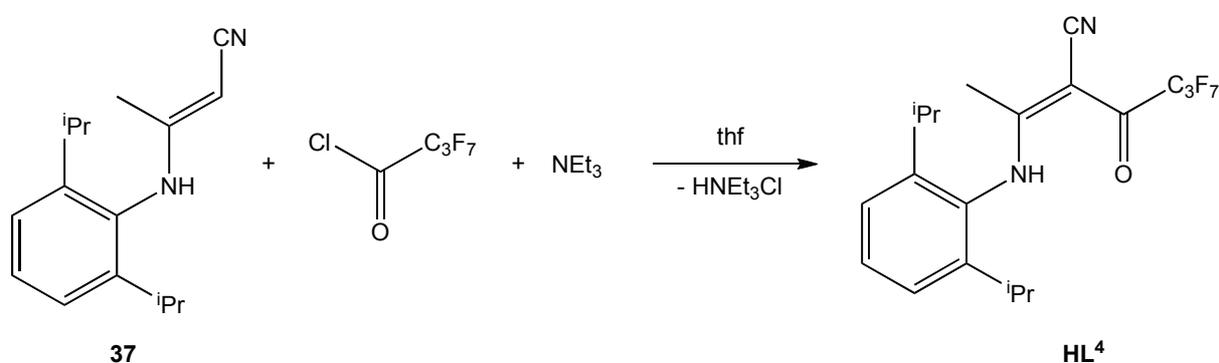


Abb. 58: Synthese des *N,O*-Chelatliganden **HL**⁴ mit einem 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten am Stickstoffdonoratom

Für die Synthese des Liganden wird **37** im nächsten Schritt mit Perfluorbuttersäurechlorid und Triethylamin umgesetzt (Abb. 58)^[59] und **HL**⁴ nach Umkristallisieren aus Diethylether in Ausbeuten von 28 bis 34 % als farblose, leicht gelbliche Kristalle erhalten.

Die Koordination von **HL**⁴ an Nickel zur Synthese des Katalysatorkomplexes **38** erfolgte in der oben beschriebenen Weise (vgl. Kap. 2.4.1, Abb. 47). **38** ließ sich nicht einwandfrei rein erhalten, da bei der Reaktion frei werdendes Triphenylphosphan oxidierte und das entstandene Triphenylphosphanoxid nicht abgetrennt werden konnte. Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **38** in Toluol konnten jedoch dunkelrote Kristalle erhalten werden, die sich für eine röntgenographische Bestimmung eigneten.

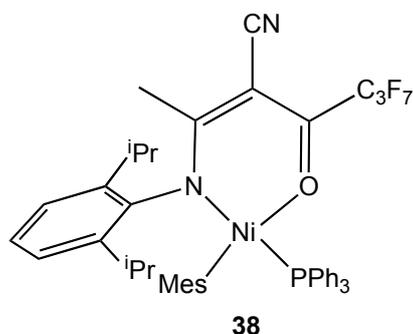


Abb. 59: Komplex mit dem *N,O*-Chelatliganden mit 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten am N, $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ **38**

Die Struktur des $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ -Komplexes **38** (Abb. 59) gleicht der des $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ -Komplexes **36** mit quadratisch-planarer Koordination des Nickelatoms. Ebenso wie bei **36** ist auch das Nickelatom in **38** etwas verzerrt koordiniert; die Ebenen, die durch die Atome N, Ni und O sowie C1, Ni und P gebildet werden, stehen in einem Winkel von 16° zueinander. Die Verzerrung ist verglichen mit dem Winkel in **36** (12°) noch deutlicher ausgeprägt, was vermutlich auf den größeren Platzbedarf der Diisopropylphenylgruppe zurückzuführen ist. Durch die Verzerrung der quadratisch-planaren Ebene steht die Diisopropylphenylgruppe nicht mehr wie bei **36** die *p*-Tolylgruppe im annähernd rechten Winkel (88°) zu der Ebene, die aus dem Nickelatom und den Donor-Atomen der Liganden gebildet wird ($[\text{Ni}]$), sondern ist um fast 10° mehr geneigt (**38**: 80°). Der höhere sterische Anspruch der Diisopropylphenylgruppe führt außerdem zu einer

Aufweitung des Winkels N–Ni–C1 in **38** auf 97° (**36**: 95°) und sorgt dafür, dass Diisopropylphenylsubstituent und Mesitylligand nicht übereinander liegen, sondern in entgegengesetzte Richtungen aus der quadratisch-planaren Ebene herausragen. Dies äußert sich in einem Diederwinkel von 51° für die Atome C36–N1–Ni–C1. In der Struktur von **36** ist dies weit weniger auffällig, hier ragt lediglich der Mesitylligand etwas aus der quadratisch-planaren Ebene heraus, der Diederwinkel von C36–N1–Ni–C1 beträgt 19° . Zu dem größeren Platzbedarf des Substituenten am Stickstoffatom passt ebenfalls, dass die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten vom Stickstoffatom abgewandt sind, während die beiden Wasserstoffatome etwa auf N ausgerichtet sind.

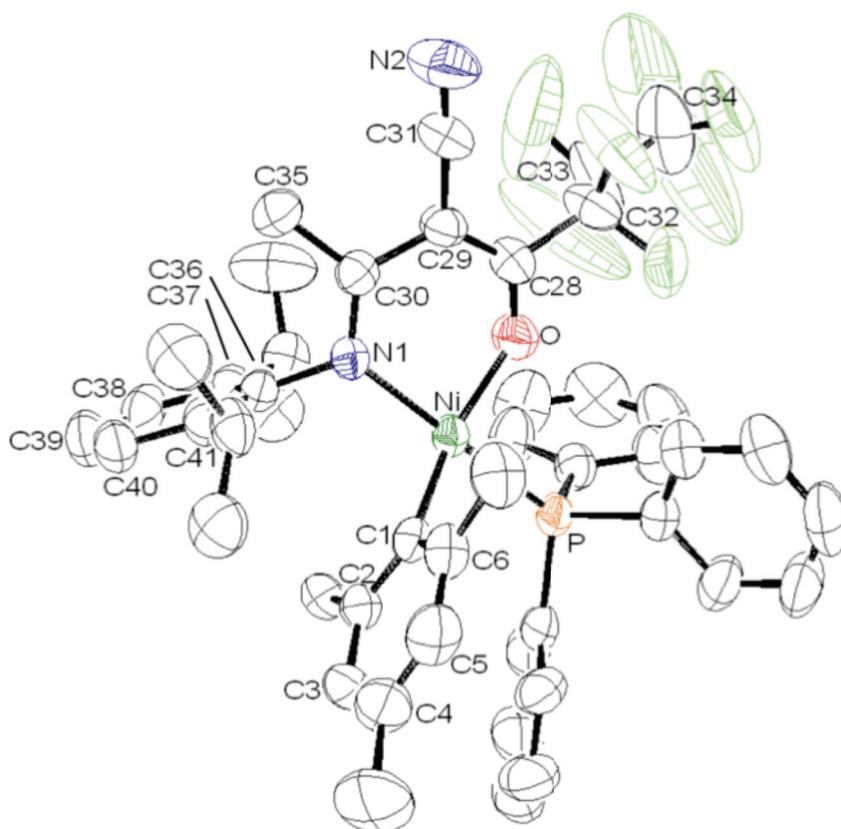


Abb. 60: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ **38**

Deutlich neigt sich auch der *N,O*-Chelatligand in einem Winkel von 31° aus der quadratisch-planaren Ebene heraus, während es in der Struktur von **36** lediglich 13° sind. Der Bisswinkel des *N,O*-Chelatliganden zum Nickelatom ist mit 90° rechtwinklig, etwas kleiner als der Bisswinkel in **36** (92°).

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **38**

Ni–N1	1,972(3)	N1–Ni–O	90,08(13)
Ni–O	1,927(3)	P–Ni–O	86,24(9)
Ni–C1	1,910(4)	C1–Ni–P	88,44(12)
Ni–P	2,2200(12)	N1–Ni–C1	97,29(15)
N1–C30	1,306(5)	C1–Ni–O	164,49(17)
C30–C29	1,466(6)	N1–Ni–P	170,47(11)
C29–C28	1,384(6)	C36–N1–Ni–C1	50,51
C28–O	1,261(5)	∠ Ebene N–Ni–O und C1–Ni–P	16,47
N1–C36	1,463(5)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und (^t Pr) ₂ Ph (mean plane C36, C37, C38, C39, C40, C41)	79,80
C31–N2	1,148(6)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und Mes (C1, C2, C3, C4, C5, C6)	88,81
C28–C32	1,549(7)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und L ⁴ (mean plane N1, C30, C29, C28, O)	31,45

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Mischung aus Komplex **38** und Triphenylphosphanoxid ergab eine Effizienz von 640 g PK/g Ni. Das entstandene Polyketon war gelb gefärbt wie sonst nur bei dem Katalyseversuch mit Komplex **1b** und Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator. Normalerweise ist das entstehende Polyketon weiß oder leicht gräulich. Das gelbe Polyketon ließ sich durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht entfärben. Eine plausible Erklärung hierfür könnte sein, dass der gelbe Katalysatorkomplex im Polymer eingeschlossen wurde. Möglicherweise wird die Zersetzung des Katalysators durch die sterisch anspruchsvolle Gruppe am Stickstoffatom des *N,O*-Chelatliganden erschwert. Weitere Erkenntnisse könnte hier die Synthese und Untersuchung des Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes Ni(L⁴)₂ liefern.

Der Vergleich der Effizienzen von **36** (210 g PK/g Ni) und **38** (640 g PK/g Ni) für die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen zeigt die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Substitutionsmuster am Stickstoff-Donoratom. Ein Komplex aus dem Arbeitskreis, der anstelle des Arylsubstituenten lediglich über ein Wasserstoffatom am Stickstoff verfügt, katalysiert die Copolymerisation von Ethen und CO mit einer Effizienz von 820 g PK/g Ni. Bei diesem Komplex ist der sterische Anspruch am

N-Atom minimal.^[98, 99] Offensichtlich ist bei der Einführung der Arylsubstituenten am Stickstoff-Donoratom nicht nur der sterische Anspruch von Bedeutung, sondern es findet auch eine elektronische Beeinflussung statt. Um sterische und elektronische Effekte getrennt zu untersuchen, wäre beispielsweise die Einführung eines tert-Butylsubstituenten geeignet.

2.6 Variation des *P*-Liganden

Eine weitere Erkenntnis aus den Experimenten mit Olefinen und Alkinen ist die Tatsache, dass der Phosphanligand bei der Zersetzung der Komplexe dissoziiert. Um die Stabilität der Komplexe zu beeinflussen und die Koordinationseigenschaften der Phosphane zu studieren, wurde der Phosphanligand variiert.

Abb. 61 zeigt die verschiedenen Synthesewege, über die der Zielkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ erreicht werden kann. So kann entweder der Triphenylphosphan-Ligand am Katalysatorkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** oder an der Vorstufe $[\text{NiBrMes}(\text{PPh}_3)_2]$ **33** gegen den gewünschten *P*-Liganden substituiert (Kap. 2.6.3) oder der Zielkomplex aus Nickeldibromid und dem *P*-Liganden synthetisiert werden (Kap. 2.6.4 – 2.6.6).

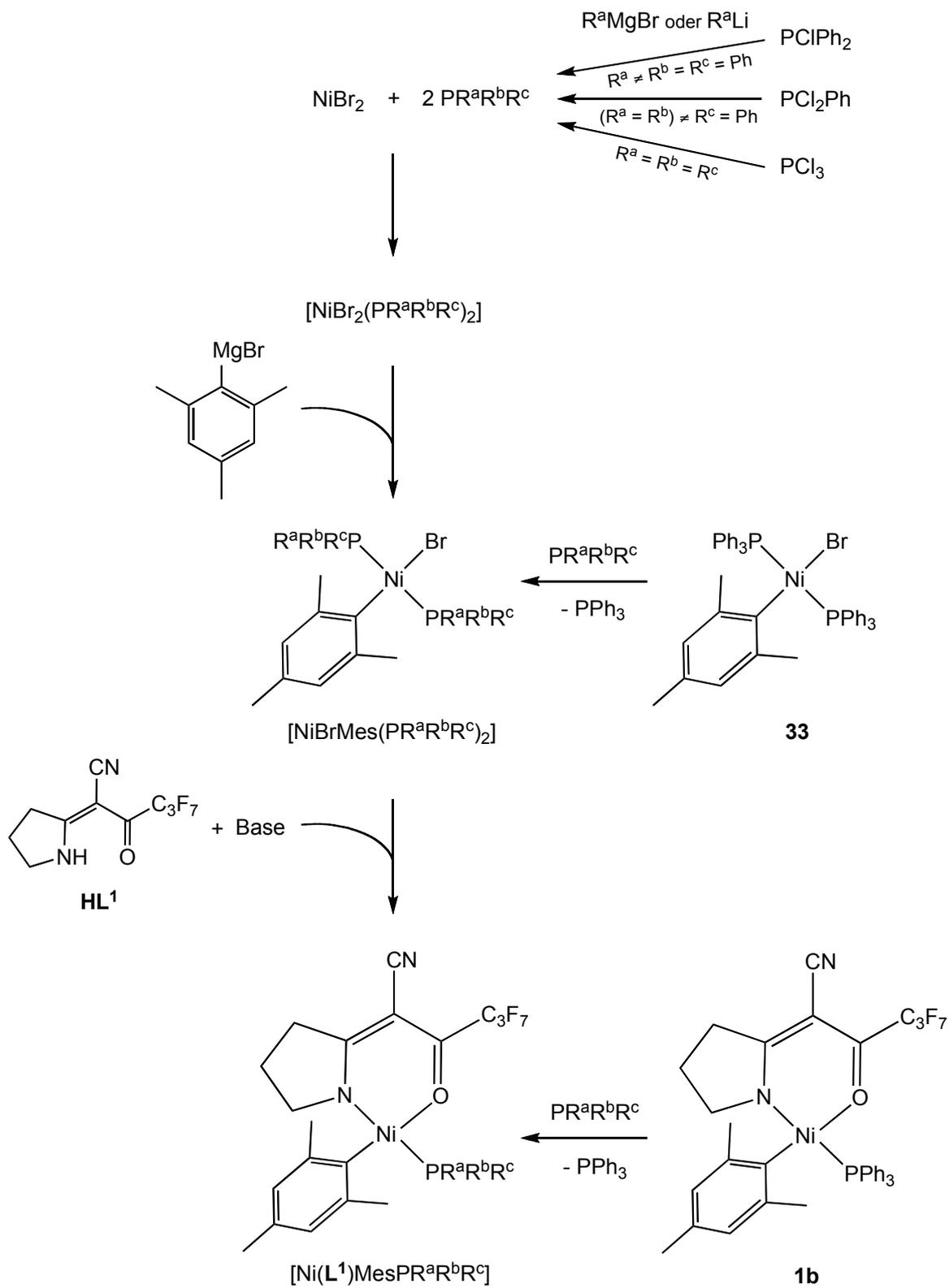


Abb. 61: Reaktionsschema zur Synthese von $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Mes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)]$

2.6.1 Übersicht über die *P*-Liganden

Die Koordinationseigenschaften von *P*-Liganden werden von ihren Substituenten bestimmt. Hier ergibt sich eine große Bandbreite an verschiedenen *P*-Liganden, zum Beispiel tertiäre Phosphane und Phosphite. Zum einen hängen die koordinativen Eigenschaften der *P*-Liganden von den elektronischen Effekten ab, die die Substituenten auf das Phosphoratom ausüben, zum anderen vom sterischen Anspruch der Substituenten.

Die elektronischen Effekte, die die Substituenten auf das Phosphoratom des Liganden ausüben, ergeben sich aus den induktiven Effekten, die entlang der chemischen Bindungen auf das Phosphoratom übertragen werden.^[100]

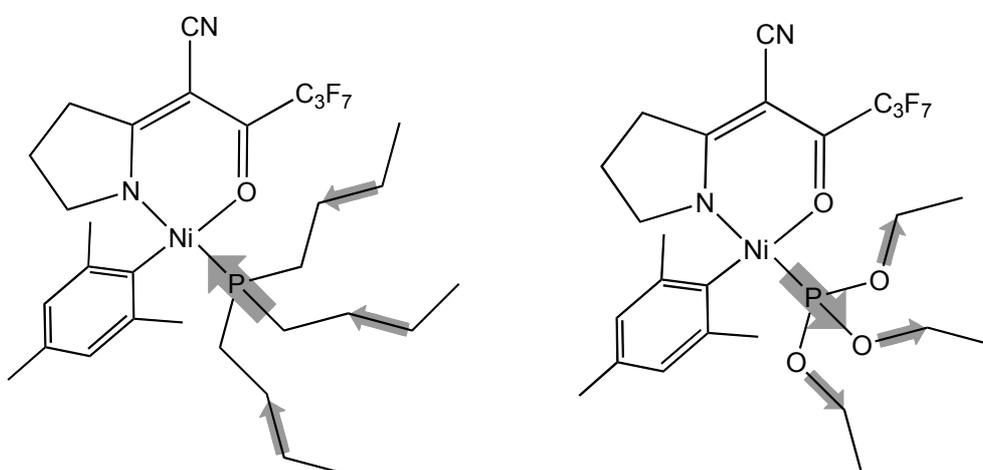


Abb. 62: +I- und -I- Effekt im *P*-Liganden am Beispiel von Tri-*n*-butylphosphan und Triethylphosphit in $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$

So sorgt ein positiver induktiver Effekt für eine hohe Elektronendichte am Phosphoratom, während ein negativer induktiver Effekt die Elektronendichte am P verringert (Abb. 62), was sich auch auf die elektronische Situation am Nickel auswirkt. Die elektronischen Effekte der Substituenten beeinflussen demnach die Basizität des Phosphoratoms. So kann man im Fall des Tri-*n*-butylphosphans von einem basischeren *P*-Liganden sprechen, während Triethylphosphit im Vergleich zu Triphenylphosphan weniger basisch ist.

TOLMAN nutzte die Frequenz der CO-Streckschwingung in $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, um verschiedene *P*-Liganden L in einer Serie zu ordnen.^[100] Im Jahr 1976 definierte er mit Hilfe der Fre-

quenz der A_1 -Carbonyl-Streckschwingung von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ in Dichlormethan den elektronischen Parameter ν und konnte so eine große Anzahl von P -Liganden anhand ihrer Banden im IR-Spektrum klassifizieren.^[101] Der elektronische Parameter ist hierbei die Summe aller elektronischen Effekte der Substituenten, die sich im Wert der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung ausdrückt. Für unsymmetrisch substituierte P -Liganden mit drei verschiedenen Substituenten R ($\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$) lässt ν sich nach Gl. 5 berechnen mit χ_i als dem Beitrag der einzelnen Substituenten.^[100]

Gl. 5:
$$\nu = 2056,1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i$$

Je mehr Elektronendichte die Substituenten vom Phosphoratom entfernen, desto höher wird die Frequenz der CO-Streckschwingung. Der elektronische Parameter ν gibt damit Aufschluss über die Basizität eines P -Liganden. Je basischer ein P -Ligand, desto niedriger die CO-Streckschwingungsfrequenz und desto höher ist seine Koordinationsfähigkeit.^[100, 101]

Abgesehen von den induktiven Effekten wird in der Literatur auch die Art der Bindung zwischen Nickel und Phosphor diskutiert. Diese beruht im Wesentlichen auf der σ -Donorfähigkeit des Phosphoratoms, könnte aber auch Doppelbindungscharakter aufweisen. Wird die Elektronendichte am Nickel verringert, führt dies zu höheren CO-Streckschwingungsfrequenzen. Dabei lässt sich aber nicht sagen, in welchem Ausmaß das auf ein verringertes σ -Donor- oder ein erhöhtes π -Akzeptorverhalten des Phosphoratoms zurückzuführen ist. Möglicherweise drückt sich der Doppelbindungscharakter der Nickel-Phosphorbindung auch in stärkeren Bindungen und höherer Stabilität der Komplexe aus.^[101]

Der zweite wichtige Aspekt, der den Einfluss des P -Liganden auf den Nickelkomplex bestimmt, ist, wie bereits erwähnt, der sterische Anspruch der drei Substituenten. Je nach Größe des P -Liganden ändern sich seine Koordinationseigenschaften erheblich. Ein großer Ligand nimmt sehr viel Platz am Nickelatom ein, dementsprechend verschlechtern sich die koordinativen Eigenschaften der Liganden mit zunehmender Größe. Ermitteln lässt sich der sterische Anspruch des P -Liganden mit Hilfe des Ligandenkegelwinkels Θ nach TOLMAN.^[100, 102] Für einen symmetrischen Liganden mit drei gleichen

Substituenten handelt es sich dabei um den Öffnungswinkel eines zylindrischen Kegels, der sich 2,28 Å vom Phosphoratom entfernt befindet (Abb. 63). Dieser Abstand ergibt sich aus der Bindungslänge zwischen Phosphor und Nickel. Der Öffnungswinkel wird durch die VAN DER WAALS-Radien der äußersten Atome der Substituenten begrenzt. Dabei werden die Substituenten bei vorhandenen internen Freiheitsgraden, also freier Rotation um die P–R-Bindung, so angeordnet, dass ein Konformer mit einem minimalen Kegelwinkel erhalten wird.

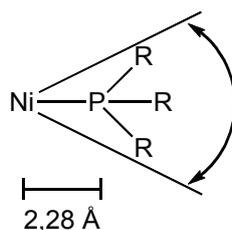


Abb. 63: Ligandenkegelwinkel nach TOLMAN^[100]

Der effektive Kegelwinkel Θ eines unsymmetrischen *P*-Liganden mit drei verschiedenen Substituenten $PR^aR^bR^c$ berechnet sich nach Gl. 6 mit θ_i als Teilwinkel, den der einzelne Substituent zum gesamten Kegelwinkel beiträgt.^[100]

Gl. 6:
$$\Theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2}$$

Die Koordinationsfähigkeit ist folglich abhängig von den elektronischen Effekten und der Größe der Substituenten. Dabei muss man bedenken, dass beide Effekte miteinander zusammenhängen und nicht exakt voneinander zu trennen sind, da sterische Effekte auch wichtige elektronische Konsequenzen haben können und umgekehrt.

Das Modell des Ligandenkegelwinkels nach TOLMAN eignet sich sehr gut zur Abschätzung des sterischen Anspruchs und stimmt gut mit den tatsächlich gefundenen Werten überein, weist allerdings einige Kritikpunkte auf. So beeinflusst der Ni–P-Bindungsabstand die Größe des Kegelwinkels, dieser wird jedoch von TOLMAN auf 2,28 Å festgelegt. Nach dem TOLMAN-Modell werden die *P*-Liganden als massive bzw. starre Kegel behandelt, dabei wird gleichwohl nicht berücksichtigt, dass die Liganden auch ineinandergreifen können („intermesh“, „interlock“).

Andere Konzepte basieren auf der Berechnung des Ligandenkegelwinkels aus den Kristallstrukturdaten von Phosphankomplexen, im Gegensatz zu TOLMAN, der Θ anhand von Modellen ermittelt.^[103] Erwähnt werden soll hier noch das Konzept des Ligandenprofils nach FERGUSON, der bei der Bestimmung des sterischen Anspruchs eines *P*-Liganden von unregelmäßigen zahnradähnlichen Kegeln ausgeht. Dieses Konzept erlaubt nicht nur eine präzise Angabe des maximalen Kegelwinkels, sondern gibt auch eine quantitative Information über die Lücken zwischen den Substituenten im Liganden.^[104]

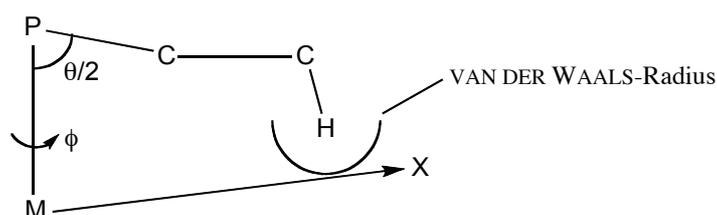


Abb. 64: Grundlagen für die Berechnung des maximalen Halbkegelwinkels nach FERGUSON^[104]

Das Profil des Liganden wird aus der Auftragung des maximalen Halbkegelwinkels $\theta/2$ gegen den Winkel ϕ erhalten, der die Rotation des Vektors $M \rightarrow X$ um die $M-P$ -Bindung angibt (Abb. 64), so dass sich ein dynamischer Winkel ergibt. Auch hier geht man von den VAN DER WAALS-Radien der Atome des Liganden aus.

Zur Basizität von Phosphanen sind in der Literatur einige Publikationen zu finden, die sich mit verschiedenen Methoden zur Untersuchung der pK_S -Daten von Phosphanen befassen.^[105-110] Für einige der verwendeten *P*-Liganden wurden pK_S -Werte bestimmt. So können zum Beispiel Triphenylphosphan, Tri-*o*-tolylphosphan, Tri-*tert*-butylphosphan, Tri-*n*-butylphosphan und Tricyclohexylphosphan mittels der pK_S -Werte ihrer jeweiligen protonierten Spezies in folgende Reihenfolge gebracht werden: PPh_3 (pK_S 2,73) < $P(o-Tol)_3$ (3,08) < $P(n-Bu)_3$ (8,43) < PCy_3 (9,65) < $P(tert-Bu)_3$ (11,40).^[106, 107] Dies korreliert gut mit den jeweiligen elektronischen Parametern ν nach TOLMAN, so dass diese sich – wie oben erwähnt – als Maß für die Basizität verwenden lassen. Da nicht für alle verwendeten *P*-Liganden Literaturdaten für die pK_S -Werte existieren, der elektronische Parameter ν sich jedoch einfach berechnen lässt, wird im Folgenden Bezug auf TOLMAN genommen, wenn von der Basizität der *P*-Liganden die Rede ist.

Vergleicht man die Signale des Phosphoratoms der einzelnen *P*-Liganden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit den dazugehörigen elektronischen Parametern ν und den entsprechenden Ligandenkegelwinkeln Θ , so zeigt sich, dass die Verschiebungen nur teilweise mit der Basizität und dem sterischen Anspruch korrelieren. Tab. 8 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Parameter der verwendeten *P*-Liganden. Wie nachfolgend zu sehen sein wird, sagt die Verschiebung im NMR-Spektrum auch nichts über die Koordinationsfähigkeit des *P*-Liganden aus.

Tab. 8: Übersicht über verschiedene *P*-Liganden und ihre Eigenschaften

<i>P</i> -Ligand $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR *	Liganden- kegelwinkel $\Theta/^\circ$ [100]	Elektronischer Parameter ν/cm^{-1} [100]	Basizität pK_s **
Triphenylphosphan PPh_3	-4,5 in CDCl_3 -4,0 in C_6D_6	145	2068,9	2,73 ^[107]
Tri- <i>o</i> -tolylphosphan $\text{P}(\text{o-Tol})_3$	-28,2 in C_6D_6	194	2066,6	3,08 ^[107]
Trimesitylphosphan PMes_3	-35,0 in C_6D_6	212	2064,2	
Tri- <i>n</i> -butylphosphan $\text{P}(\text{n-Bu})_3$	-29,6 in CDCl_3	132	2060,3	8,43 ^[106]
Di- <i>n</i> -butylphenyl- phosphan $\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}$	-23,1 in CDCl_3	136	2063,2	
<i>n</i> -Butyldiphenyl- phosphan $\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$	-14,8 in CDCl_3	141	2066,1	
Triphenylphosphit $\text{P}(\text{OPh})_3$	129,3 in CDCl_3	128	2085,3	
Triethylphosphit $\text{P}(\text{OEt})_3$	139,9 in CDCl_3	109	2076,3	
Tricyclohexyl- phosphan PCy_3	11,2 in C_6D_6	170	2056,4	9,65 ^[107]
Cyclohexyldiphenyl- phosphan PCyPh_2	-2,6 in C_6D_6	153	2064,8	

* Bruker Avance DRX 200 Spektrometer, 81 MHz

** pK_s -Werte der protonierten Phosphane

Die Auswahl der *P*-Liganden wurde anhand des Vergleichs mit Triphenylphosphan getroffen. Verglichen mit PPh_3 weisen die Phosphane mit einem oder mehreren *n*-Butylsubstituenten – $\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$, $\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ – eine höhere Basizität, aber einen geringeren sterischen Anspruch auf. Über einen geringeren Platzbedarf verfügen auch Triethylphosphit und Triphenylphosphit, die aber weniger basisch als PPh_3 sind. Tri-*o*-tolyl- und Trimesitylphosphan sind leicht basischer als Triphenylphosphan, dafür aber deutlich größer. Die Basizität von Tricyclohexylphosphan und Cyclohexyldiphenylphosphan ist (wesentlich) höher, der sterische Anspruch beider Liganden ist größer als der von PPh_3 . Dies ergibt sich aus dem Vergleich der TOLMAN-Winkel und der Abschätzung der \pm I-Effekte.

2.6.2 Synthese der *P*-Liganden

Die *P*-Liganden, die nicht käuflich erworben werden konnten, lassen sich relativ einfach durch Alkylierung oder Arylierung von Chlorphosphanen mit metallorganischen Reagenzien wie Lithiumorganylen oder GRIGNARD-Verbindungen herstellen. Je nach Grad der Substitution geht man von Chlordiphenylphosphan, Dichlorphenylphosphan oder Phosphortrichlorid aus.

Tri-*o*-tolylphosphan und Trimesitylphosphan werden über eine GRIGNARD-Reaktion aus Phosphortrichlorid hergestellt, das mit drei Äquivalenten Magnesium und dem jeweiligen bromierten Aromaten in Tetrahydrofuran umgesetzt wird (Abb. 65).^[107, 111]

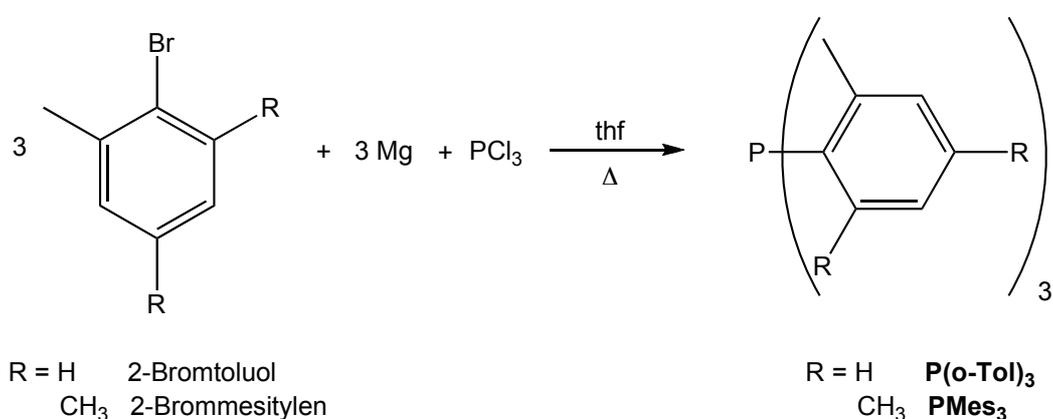


Abb. 65: Synthese der *P*-Liganden Tri-*o*-tolylphosphan und Trimesitylphosphan

Der Reaktionsverlauf kann mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch eine Aufarbeitung unter inerten Bedingungen mit entgasten Lösungsmitteln kann die Ausbeute an Phosphan erheblich gesteigert werden, von 31-37 % auf 80 %, da die Oxidation des Phosphans verhindert wird.

Die Phosphane mit n-Butylsubstituenten, n-Butyldiphenylphosphan und Di-n-butylphenylphosphan, wurden durch Umsetzung von Chlordiphenylphosphan bzw. Dichlorphenylphosphan mit n-Butyllithium in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt (Abb. 66).^[112, 113]

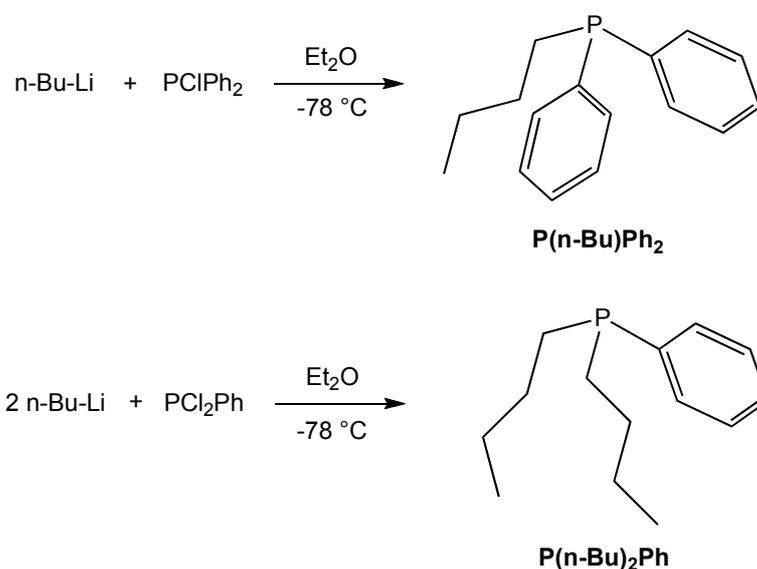


Abb. 66: Synthese der *P*-Liganden mit n-Butylsubstituenten

Bei diesen Synthesen erhält man die beiden Phosphane – bei Aufarbeitung unter Schutzgas – mit guten Ausbeuten von 85-95 %.

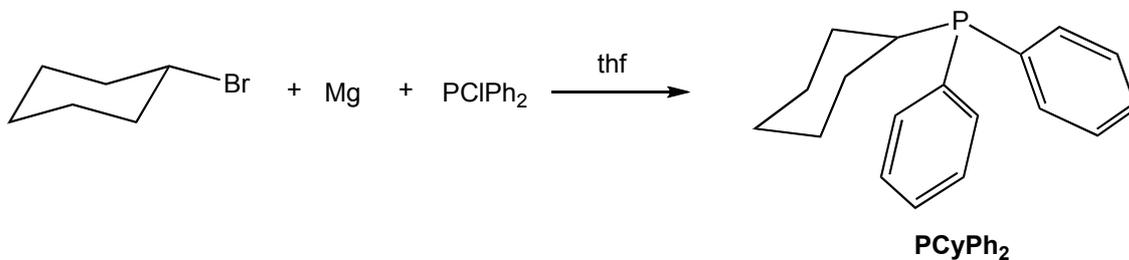


Abb. 67: Synthese von Cyclohexyldiphenylphosphan

Cyclohexyldiphenylphosphan wurde analog zu der Darstellung von P(o-Tol)₃ durch eine GRIGNARD-Reaktion synthetisiert, durch Umsetzung von Bromcyclohexan mit Magnesium und Chlordiphenylphosphan mit guten Ausbeuten von 86-96 % (Abb. 67).

2.6.3 Herstellung der Katalysatorkomplexe durch Substitution der *P*-Liganden

Eine einfache, aber effiziente Methode zur Herstellung der Katalysatorkomplexe mit unterschiedlichen *P*-Liganden ist der Austausch der *P*-Liganden am fertigen Komplex [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b**. Dazu wird der Komplex in Toluol p.a. gelöst, mit zwei Äquivalenten des gewünschten Phosphans versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

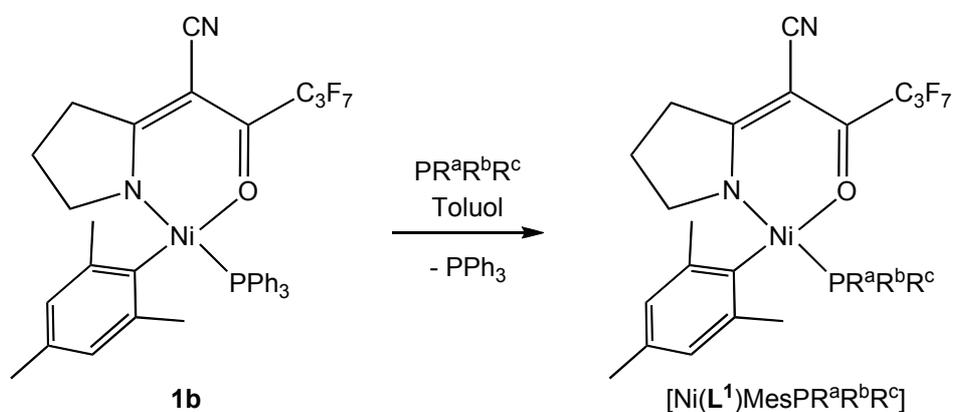


Abb. 68: Substitution des *P*-Liganden in [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b**

Die Substitutionsreaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Mit Tri-*n*-butylphosphan verläuft die Reaktion quantitativ (Abb. 69).

Zu Beginn der Reaktion findet man ausschließlich den Eduktkomplex [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** bei einer Verschiebung von 23,8 ppm und Tri-*n*-butylphosphan bei -31,9 ppm. Nach zwanzig Stunden hat bereits ein Austausch der beiden *P*-Liganden stattgefunden und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind außer den beiden Eduktsignalen auch noch freigesetztes Triphenylphosphan bei -4,8 ppm und der neu gebildete Nickelkomplex mit Tri-*n*-butylphosphan, [Ni(L¹)MesP(*n*-Bu)₃] **39** bei 9,6 ppm zu sehen. Nach fünf Tagen ist die Reaktion beendet und **1b** vollständig zu **39** umgesetzt.

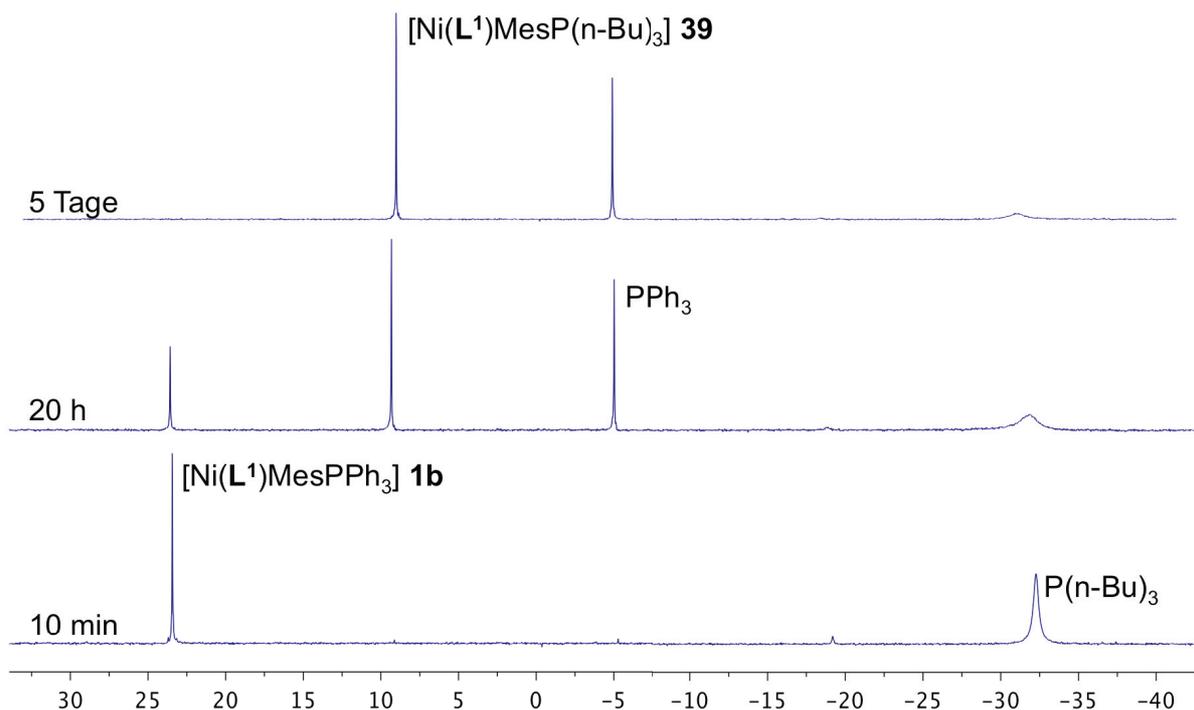


Abb. 69: Kontrolle der Substitutionsreaktion von Triphenylphosphan in $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ gegen Tri-*n*-butylphosphan anhand von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren o.L. in Toluol (δ in ppm)

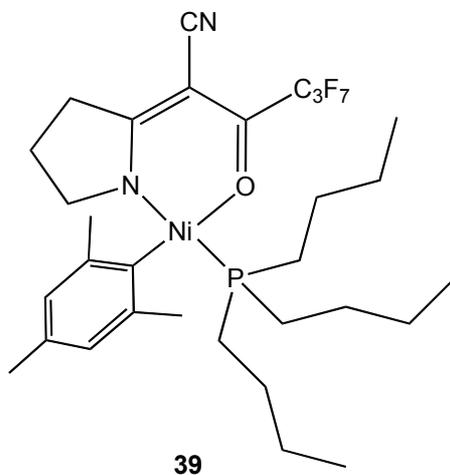


Abb. 70: Komplex mit Tri-*n*-butylphosphan $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ **39**

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung lässt sich **39** von dem freigesetzten Triphenylphosphan reinigen. Mittels Kristallisation in *n*-Pentan ließen sich von **39** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von rotbrauner Farbe gewinnen.

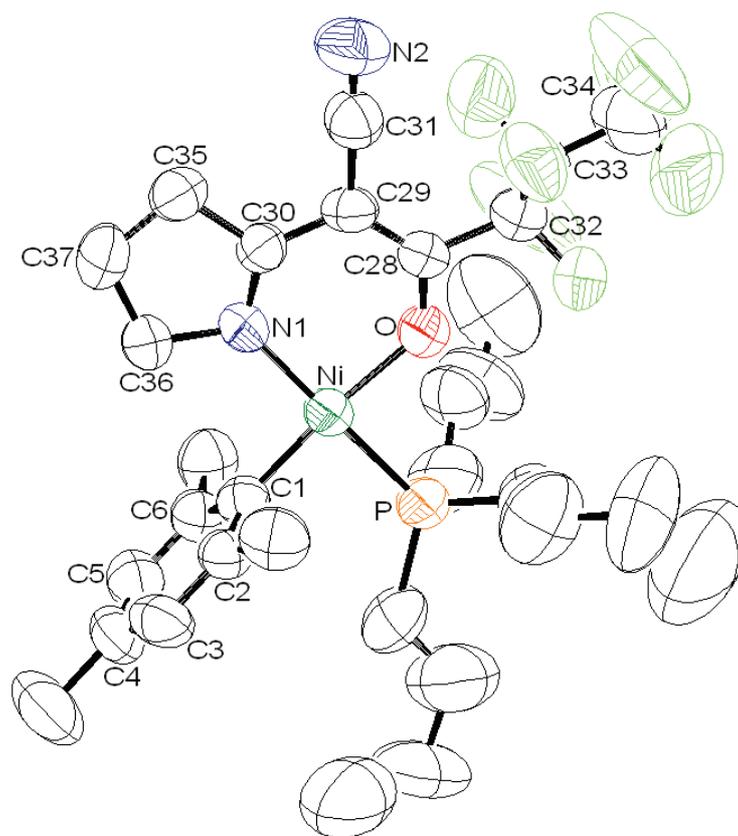


Abb. 71: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ **39**

Entsprechend den beiden bekannten Komplexen $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a**^[19] und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b**^[60] ist der $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ -Komplex **39** laut Kristallstruktur (Abb. 71) quadratisch-planar. Allerdings ist das Nickelatom hier ebenfalls, wenn auch nicht in dem Maße wie bei $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ **36** und $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ **38**, leicht verzerrt koordiniert, da die Ebenen, die durch N, Ni und O sowie C1, Ni und P aufgespannt werden, in einem Winkel von 5° zueinander stehen. Stickstoff, Nickel und Sauerstoff bilden einen Bisswinkel des *N,O*-Chelatliganden von 92° , ähnlich wie in **1a** und **1b** (91°). Auch hier zeigen die Bindungslängen im Sechsring aus Nickel und *N,O*-Chelatligand eine ähnliche Verteilung der Bindungselektronen wie in **36**. Der Mesityl ligand steht annähernd im rechten Winkel (87°) zu der quadratisch-planaren Ebene, die aus dem Nickelatom und den vier Donoratomen gebildet wird. Aus dieser Ebene neigt sich der *N,O*-Chelatligand mit 7° leicht heraus. Trotz des basischeren und kleineren *P*-Liganden

ändert sich die Bindungslänge Ni–P (2,19 Å) im Vergleich zu **1a** und **1b** nicht. Die Bindung in *trans*-Position zum *P*-Liganden, Ni–N1, verlängert sich durch den Austausch der Liganden geringfügig von 1,90 Å in **1b** auf 1,92 Å in **39**.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **39**

Ni–N1	1,917(3)	N–Ni–O	91,75(13)
Ni–O	1,915(3)	P–Ni–O	87,63(9)
Ni–C1	1,883(5)	C1–Ni–P	88,32(13)
Ni–P	2,1917(13)	N–Ni–C1	92,48(16)
N1–C30	1,301(5)	C1–Ni–O	174,01(17)
C30–C29	1,439(5)	N–Ni–P	177,47(12)
C29–C28	1,368(5)	⋈ Ebene N–Ni–O und C1–Ni–P	4,96
C28–O	1,266(4)	⋈ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und Mes (C1, C2, C3, C4, C5, C6)	87,26
C31–N2	1,149(5)	⋈ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und L ¹ (mean plane N1, C30, C29, C28, O)	6,76
C28–C32	1,552(6)		

Ein Nachteil bei dieser Methode der Substitution des *P*-Liganden ist, dass relativ große Mengen an *P*-Ligand benötigt werden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Sie bietet sich also an, wenn der *P*-Ligand nicht erst aufwändig synthetisiert werden muss, sondern – zu kostengünstigen Preisen – käuflich erworben werden kann.

Die Substitution des Triphenylphosphan-Liganden gegen einen anderen *P*-Liganden lässt sich jedoch nicht mit beliebigen Phosphanen oder Phosphiten durchführen. Die Austauschreaktion funktioniert nicht mit allen *P*-Liganden, da für eine Substitution ein „besserer“ Ligand als Triphenylphosphan nötig ist. Die Bedingungen dafür sind, wie oben diskutiert, ein geringerer sterischer Anspruch, also ein kleinerer Kegelwinkel als 145°, sowie höhere Basizität, so dass sich die Triebkraft für die Reaktion durch die Bildung des stabileren Komplexes ergibt.

Um die Koordinationsfähigkeit der eingesetzten *P*-Liganden im Vergleich zu Triphenylphosphan zu überprüfen, wurde das Experiment mit allen verwendeten *P*-Liganden

im NMR-Maßstab durchgeführt. Die Edukte, $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** und der gewünschte *P*-Ligand, wurden jeweils in ein NMR-Röhrchen eingewogen, in Toluol p.a. gelöst und die Substitution mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

n-Butyldiphenylphosphan und Di-*n*-butylphenylphosphan verhalten sich im Austauschexperiment genauso wie Tri-*n*-butylphosphan, der Triphenylphosphan-Ligand in $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** wird vollständig durch $\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}$ substituiert.

Triethylphosphit tauscht vollständig gegen Triphenylphosphan am $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ -Komplex aus. Wird der Versuch in präparativem Maßstab durchgeführt, reagiert der Produktkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ **40** allerdings beim Entfernen des Lösungsmittels mit dem freigesetzten PPh_3 zurück zu dem Eduktkomplex **1b**. Durch einen Überschuss von Triethylphosphit lässt sich dieses Problem nicht umgehen, da $\text{P}(\text{OEt})_3$ sich aufgrund seines hohen Siedepunkts (Sdp. 156-158 °C) nur schlecht wieder entfernen lässt. Zudem löst **40** sich in Triethylphosphit und in so unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Pentan und Methanol. Ein Ausfällen des Komplexes oder des Triphenylphosphans wird damit unmöglich. Eine Abtrennung des überschüssigen *P*-Liganden durch Säulenchromatographie ist aufgrund der oben erwähnten Rückreaktion schwierig. Wird dem Eluens (Hexan) Triethylphosphit hinzugefügt, um die Rückreaktion zu verhindern, so werden der Komplex und das abzutrennende PPh_3 durch die gute Löslichkeit von **40** in $\text{P}(\text{OEt})_3$ zusammen eluiert.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Austauschexperiments mit Triphenylphosphit zeigen, dass der Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OPh})_3]$ **41** mit einer Verschiebung von 89,6 ppm in einem Verhältnis von etwa 1:5,7 zu dem Eduktkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ entsteht. Vollständige Umsetzung lässt sich aber auch nicht durch einen größeren Überschuss an Triphenylphosphit bewirken.

Bei der Substitution von Triphenylphosphan durch Tri-*o*-tolylphosphan findet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein deutlich erkennbares Signal bei 15,7 ppm, das weder im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Eduktkomplexes **1b** noch in dem des Tri-*o*-tolylphosphans zu sehen ist, demnach dem neuen Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{o-Tol})_3]$ **42** zuzuordnen sein könnte. Tri-*n*-butylphosphan beispielsweise hat eine ähnliche Verschiebung im

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($-29,6$ ppm) wie Tri-*o*-tolylphosphan ($-28,2$ ppm), so dass man für die beiden Nickelkomplexe ebenfalls eine sehr ähnliche Verschiebung erwarten würde. Das Signal für $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ **39** beträgt jedoch $10,4$ ppm, liegt also 5 ppm entfernt von dem möglichen Signal des $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{o-Tol})_3]$ -Komplexes **42**. Das neue Signal entsteht in einem Verhältnis von $1:7,7$ zum Eduktkomplex **1b**, die Gleichgewichtslage ändert sich aber auch bei längerer Reaktionszeit nicht.

Kein Signal, das einen Austausch anzeigen würde, ist bei der Reaktion von **1b** mit Tri-cyclohexylphosphan zu sehen. Es bildet sich lediglich nach einiger Zeit etwas freigesetztes PPh_3 , das könnte aber auch aus der Zersetzung des Eduktkomplexes **1b** stammen. Dies ist insofern unerwartet, da PCy_3 einen etwas geringeren sterischen Anspruch hat und basischer ist als Tri-*o*-tolylphosphan, folglich besser koordinieren können sollte.

Verfolgt man die Reaktion von Cyclohexyldiphenylphosphan mit **1b**, so beträgt das Verhältnis zwischen Eduktkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ und dem neuen Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPCyPh}_2]$ **43** nach zwei Monaten immerhin $1:1,05$.

Mit den im Arbeitskreis vorhandenen *P*-Liganden 1-Methylimidazol-2-yl-diphenylphosphan^[114] 2-MIP^{NMe}, Bis(1-methylimidazol-2-yl)phenylphosphan^[115] 2-BIP^{NMe} und Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphan^[116] 2-TIP^{NMe} (Abb. 72) von P. C. KUNZ wurden ebenfalls Substitutionsreaktionen mit **1b** durchgeführt. Da diese *P*-Liganden deutlich polarer sind, wurde hier Dichlormethan anstelle von Toluol verwendet.

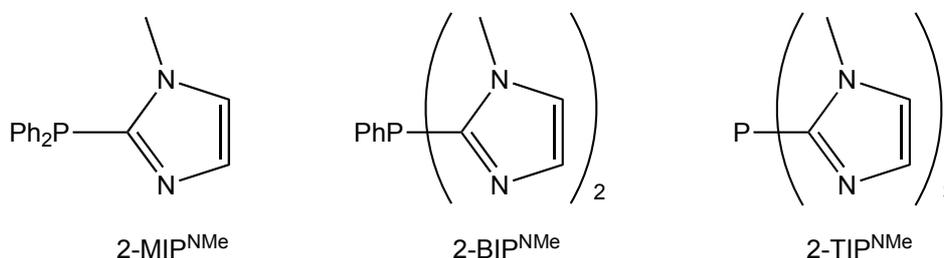


Abb. 72: *P*-Liganden von KUNZ, 2-MIP^{NMe}, 2-BIP^{NMe} und 2-TIP^{NMe}

Auch hier lässt sich nach einer gewissen Zeit ein Austausch des Triphenylphosphans gegen den eingesetzten *P*-Liganden beobachten. Da die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen

der *P*-Liganden sich im Hochfeld im Bereich von –30 bis –60 ppm befinden, sind die Verschiebungen der entsprechenden Komplexe verglichen mit der von **1b** im höheren Feld im Bereich von 10 bis 1 ppm zu finden. Die Austauschgeschwindigkeit ist abhängig vom Substitutionsgrad des *P*-Liganden. Je höher der Substitutionsgrad, desto länger dauert es, bis im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal des neuen Komplexes zum ersten Mal auftritt. Tab. 10 zeigt die Verschiebungen der *P*-Liganden sowie die der mutmaßlichen Nickelkomplexe im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Tab. 10: Substitutionsreaktion mit den *P*-Liganden von KUNZ

<i>P</i> -Ligand $\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c$	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR o.L.	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Mes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)]$	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR o.L.	Zeit bis zum ersten Signal des neuen Komplexes
2-MIP ^{NMe}	–31,1	44	9,2	4 Tage
2-BIP ^{NMe}	–46,7	45	8,9	14 Tage
2-TIP ^{NMe}	–58,7	46	1,7	40 Tage

Bei dem NMR-Austauschexperiment mit einem weiteren Liganden von KUNZ, dem Mono(2-isopropylimidazol-4-yl)diphenylphosphan^[115] 4-MIP^{iPr} (Abb. 73) in thf, war das erste Signal eines neuen Komplexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Mes}(4\text{-MIP}^{\text{iPr}})]$ **47** bereits nach zwei Stunden schwach sichtbar. Die Verschiebung des Liganden beträgt –26,9 ppm, die des wahrscheinlichen neuen Komplexes **47** 8,7 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

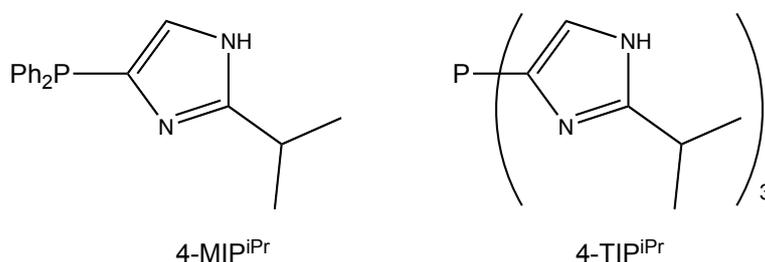


Abb. 73: 4-MIP^{iPr} und 4-TIP^{iPr}

Der Austausch mit Tris(2-isopropylimidazol-4-yl)phosphan^[117, 118] 4-TIP^{iPr} (Abb. 73) in einem thf/MeOH-Gemisch führte nicht, wie aufgrund der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung

des Liganden von $-81,6$ ppm erwartet, zu einem Nickelkomplex mit einer Verschiebung zwischen 0 und -20 ppm. Anstelle dessen war nach 32 Tagen ein Signal bei $-105,5$ ppm zu erkennen, das auf eine *N,N,N*-Koordination an das Nickelatom über drei der Stickstoffatome des 4-TIP^{iPr} hindeutet.

In Zusammenarbeit mit J. FABBENDER aus dem Arbeitskreis GANTER im gleichen Institut wurde auch eine Substitutionsreaktion mit 3,4-Dimethylphosphaferrocen^[119] durchgeführt (Abb. 74). Auch hier war im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach drei Tagen abgesehen von dem Signal für PFc bei $-81,0$ ppm und dem des Eduktkomplexes ein neues Signal bei $-16,7$ ppm deutlich zu erkennen. Dieses ist sehr wahrscheinlich dem gewünschten Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPFc}]$ **48** zuzuordnen. Es ließ sich aber keine vollständige Umsetzung erreichen.

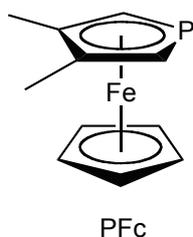


Abb. 74: 3,4-Dimethylphosphaferrocen

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich bei den untersuchten *P*-Liganden nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Edukt- und dem gewünschten Produktkomplex mit dem neuen *P*-Liganden einstellt. Dieses Gleichgewicht lässt sich aber durch einen Überschuss nur teilweise auf die Seite der Produkte verschieben. Auch eine verlängerte Reaktionszeit ist nur bedingt von Nutzen.

Die Bereitschaft verschiedener *P*-Liganden gegen Triphenylphosphan am $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ -Komplex auszutauschen, lässt sich mit dem sterischen Anspruch und der Basizität korrelieren. Je geringer der sterische Anspruch und je höher die Basizität des *P*-Liganden, desto bereitwilliger lässt sich PPh_3 substituieren. Unter diesen Bedingungen lassen sich die gewünschten Komplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ durch die Substitutionsreaktion an **1b** darstellen und die Synthese von Grund auf aus Nickeldibromid und dem

entsprechenden *P*-Liganden kann vermieden werden (vgl. Abb. 61 sowie das folgende Kapitel).

Die mit Hilfe von NMR-Spektroskopie kontrollierte Substitutionsreaktion stellt eine Methode dar, mit der sich die chemischen Verschiebungen der neuen Komplexe im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum angeben lassen, da die Signale der Komplexe durch Darstellung der Verbindungen auf synthetischem Weg – wie im folgenden Kapitel beschrieben – bestätigt werden konnten.

Die Vorstufenkomplexe $[\text{NiBrMes}(\text{PPh}_3)_2]$ **33** und $[\text{NiBr}(\text{o-Tol})(\text{PPh}_3)_2]$ **49** (vgl. Abb. 61) reagieren bei den Austauschexperimenten analog zu dem oben beschriebenen Verhalten des Katalysatorkomplexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b**, sie substituieren Triphenylphosphan abhängig vom eingesetzten *P*-Liganden entweder vollständig oder nur geringfügig. Die Substitutionsreaktion mit diesen beiden Komplexen, **33** und **49**, bietet daher keine Möglichkeit, die Synthese ausgehend von Nickeldibromid und dem entsprechenden *P*-Liganden zu umgehen.

2.6.4 Synthese ausgehend von Nickeldibromid und dem *P*-Liganden

Eine andere Möglichkeit, die gewünschten Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ herzustellen, ist die Synthese von Grund auf, ausgehend von Nickeldibromid und dem entsprechenden *P*-Liganden (Abb. 75). Bei dieser Synthese wird zunächst in der ersten Stufe durch Umsetzung von Nickeldibromid mit zwei Äquivalenten des entsprechenden *P*-Liganden ein vierfach koordinierter Nickelkomplex hergestellt. Komplexe dieser Art, $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$, wurden 1958 von L. M. VENANZI beschrieben.^[120]

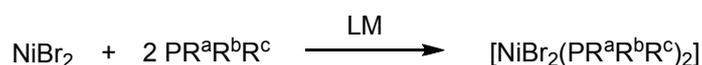


Abb. 75: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von VENANZI-artigen Komplexen

Handelt es sich um gut koordinierende *P*-Liganden, die hinreichend basisch und nicht zu groß sind, so genügt es, das Nickeldibromid in Tetrahydrofuran zu suspendieren. Beim Hinzufügen des Liganden bildet sich sofort der Komplex, das in thf relativ schlecht

lösliche Nickeldibromid wird so durch die Reaktion mit dem *P*-Liganden in Lösung gebracht. Erkennbar ist das an der Änderung der Farbe, die von orangebraunem Nickeldibromid zu dem entstehenden Komplex mit einer sehr intensiven Farbe wechselt. Diese ist abhängig vom *P*-Liganden (Tab. 11). Die Reaktion verläuft quantitativ mit Triphenylphosphan, *n*-Butyldiphenylphosphan, Di-*n*-butylphenylphosphan, Tri-*n*-butylphosphan und Triethylphosphit. Mit Cyclohexyldiphenylphosphan reagiert das Nickeldibromid nicht vollständig, es bildet sich zwar dunkelgrüner NiBr₂(PCyPh₂)₂-Komplex, aber ein Teil des NiBr₂ setzt sich unverändert am Boden des Kolbens ab.

Verwendet man einen weniger gut koordinierenden *P*-Liganden, der größer oder weniger basisch ist, so muss das Nickeldibromid vor der Zugabe des Liganden gelöst werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von NiBr₂ in thf werden große Mengen an Lösungsmittel benötigt und es ist notwendig, unter Rückfluss zu erhitzen. Beim Lösen von NiBr₂ in thf erhält man eine blauviolette Lösung. Die Reaktion lässt sich auch in Ethanol durchführen, allerdings ist die Löslichkeit von Nickeldibromid in Ethanol nicht deutlich höher als in thf. Beim Lösen von NiBr₂ in EtOH erhält man eine grüngelbliche Lösung. Von Nachteil ist auch die schlechtere Löslichkeit der *P*-Liganden in Ethanol. Wird NiBr₂ vor der Reaktion mit Cyclohexyldiphenylphosphan in EtOH gelöst, erreicht man auch mit PCyPh₂ eine vollständige Umsetzung. Das deutet darauf hin, dass PCyPh₂ trotz der höheren Basizität durch den größeren sterischen Anspruch schlechter koordiniert als Triphenylphosphan.

	PR ^a R ^b R ^c = P(<i>n</i> -Bu) ₃	50
	P(<i>n</i> -Bu) ₂ Ph	51
	P(<i>n</i> -Bu)Ph ₂	52
[NiBr ₂ (PR ^a R ^b R ^c) ₂]	P(OEt) ₃	53
	P(OPh) ₃	54
	PCy ₃	55
	PCyPh ₂	56

Abb. 76: Dargestellte VENANZI-artige Komplexe

Alle hergestellten VENANZI-artigen Komplexe weisen sehr intensive Farben auf (Tab. 11). VENANZI-artige Komplexe zeichnen sich dadurch aus, dass sie abhängig vom Liganden tetraedrisch, daher aufgrund der Besetzung der d-Orbitale im tetraedrischen Ligandenfeld

paramagnetisch, oder quadratisch-planar und damit diamagnetisch sind. In einigen Fällen können sie auch zwischen beiden Geometrien isomerisieren.^[121-125]

Tab. 11: VENANZI-artige Nickelkomplexe

Komplex*	Farbe	Syntheselösungsmittel
NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ ^[120]	57 dunkelgrün	thf
NiBr ₂ (P(n-Bu) ₃) ₂ ^[123]	50 dunkelrotviolett	thf
NiBr ₂ (P(n-Bu)Ph ₂) ₂ ^[122]	51 dunkelgrün	thf
NiBr ₂ (P(n-Bu) ₂ Ph) ₂ ^[124]	52 dunkelrot	thf
NiBr ₂ (P(OEt) ₃) ₂ ^[126]	53 dunkelviolet	thf
NiBr ₂ (P(OPh) ₃) ₂ ^[127]	54 dunkelbraun	EtOH
NiBr ₂ (PCy ₃) ₂ ^[128]	55 braun als Feststoff, grün in Lösung	EtOH
NiBr ₂ (PCyPh ₂) ₂ ^[128]	56 dunkelgrün	EtOH, thf

* Die genannten Komplexe sind literaturbekannt, wurden hier aber teilweise nach einer modifizierten Verfahrensweise dargestellt oder erstmals isoliert.

Die Farben der einzelnen Komplexe geben bereits einen Hinweis auf den Koordinationspolyeder, so sind die grünen Komplexe **57** und **51** tetraedrisch, während die roten Komplexe **50** und **52** quadratisch-planar vorliegen.^[123, 124] Eine Erklärung hierfür könnte im Fall der tertiären Phosphane die Schwächung des Ligandenfelds von PR₃ über PR₂Ph und PRPh₂ zu PPh₃ liefern, die bei **51** und **57** für die erhöhte Tendenz zum tetraedrischen Isomer verantwortlich ist.^[121] Weiter soll an dieser Stelle jedoch nicht auf die Isomerie der VENANZI-artigen Komplexe eingegangen werden.

Der VENANZI-artige Komplex mit Triphenylphosphit **54** erwies sich als nicht sehr stabil. Er ließ sich als brauner Feststoff isolieren, zeigte aber selbst bei Aufbewahrung unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre Anzeichen von Zersetzung. Auch beim Lösen in getrocknetem, entgastem Diethylether zersetzte **54** sich sofort in die Edukte NiBr₂ und P(OPh)₃. Nicht auszuschließen ist, dass die schnelle Zersetzung von **54** auf nicht umgesetztes oder überschüssiges Triphenylphosphit zurückzuführen ist, das aufgrund seines hohen Siedepunktes (360 °C) und der guten Löslichkeit in vielen organischen Lösungs-

mitteln nicht entfernt werden konnte. Vergleicht man Triethyl- und Triphenylphosphit, so zeigt sich, dass $\text{P}(\text{OEt})_3$ durch seinen geringen Platzbedarf trotz seiner schwachen Basizität stabile Komplexe bilden kann, während ein Komplex mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ offensichtlich durch den höheren sterischen Anspruch des Liganden weniger stabil ist. Erschwerend für eine Koordination wirkt außerdem noch die durch den elektronenliefernden mesomeren Effekt (+M-Effekt) der Phenylgruppen verglichen mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ deutlich herabgesetzte Basizität von $\text{P}(\text{OPh})_3$.

Erwähnenswert ist noch, dass der VENANZI-artige Komplex mit Tricyclohexylphosphan **55** als Feststoff eine braune Farbe zeigt, in Lösung mit Toluol oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel jedoch grün ist. Das könnte auf eine Änderung der Koordination hindeuten.

Mit Tri-*o*-tolylphosphan ließ sich keine Umsetzung mit Nickeldibromid erreichen, weder in Tetrahydrofuran noch in Ethanol. Allerdings beträgt der TOLMAN-Kegelwinkel von $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 194° , so dass sich die beiden Phosphanliganden bei einem VENANZI-artigen Komplex am Nickel gegenseitig stören. Der sterische Anspruch ist für zwei an Nickel koordinierende Tri-*o*-tolylphosphan-Liganden zu groß.

Ein Versuch mit Trimesitylphosphan scheint daher aussichtslos und wurde nicht durchgeführt, da PMes_3 einen Ligandenkegelwinkel von 212° aufweist, demzufolge bereits die Koordination eines PMes_3 -Moleküls schwierig werden könnte.

Aus den hier vorgestellten Experimenten lässt sich schließen, dass der sterische Parameter offensichtlich einen größeren Einfluss auf die Koordinationsfähigkeit ausübt als der elektronische Parameter. Das wurde auch in der Literatur von TOLMAN beschrieben, der den Austausch von *P*-Liganden an Nickel(0) sowie den Substitutionsgrad von CO bei der Reaktion mit Nickeltriacarbonyl untersuchte und feststellte, dass sterische Effekte wichtiger als elektronische sind.^[102]

2.6.5 Einführen des Arylliganden: $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$

In der zweiten Stufe wird der VENANZI-artige Komplex in einer GRIGNARD-Reaktion zu $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ umgesetzt, um den Arylliganden einzuführen (Abb. 77).^[129]

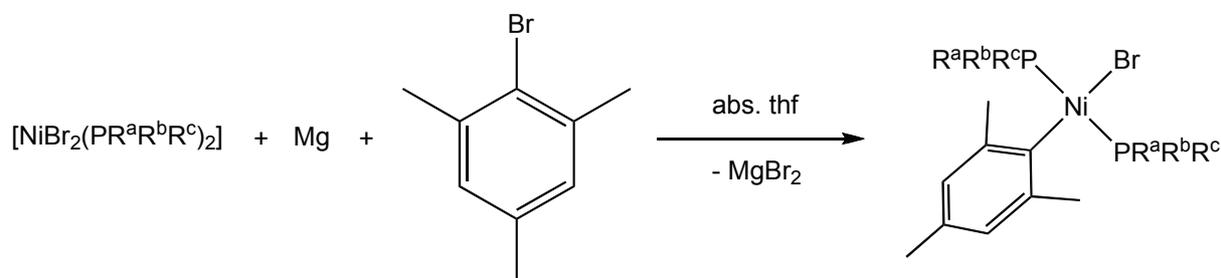


Abb. 77: Allgemeine Reaktionsgleichung des VENANZI-artigen Komplexes mit Magnesium und 2-Brommesitylen zu $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ (GRIGNARD-Reaktion)

Dazu wird das GRIGNARD-Reagenz aus Magnesiumspänen und 2-Brommesitylen jeweils frisch hergestellt und mit dem entsprechenden VENANZI-artigen Komplex umgesetzt. In den meisten Fällen kann der VENANZI-artige Komplex *in situ* hergestellt werden und direkt mit dem GRIGNARD-Reagenz zur Reaktion gebracht werden, ohne isoliert werden zu müssen. Bei der Aufarbeitung wird mit Methanol hydrolysiert und der Zielkomplex ausgefällt, so dass das Produkt leicht vom Nebenprodukt sowie überschüssigem Edukt und eventuell freigesetztem *P*-Liganden getrennt werden kann. Dies funktioniert allerdings nur bei Triphenylphosphan und Cyclohexyldiphenylphosphan, also den Komplexen $[\text{NiBrMes}(\text{PPh}_3)_2]$ **33** und $[\text{NiBrMes}(\text{PCyPh}_2)_2]$ **62** (Abb. 78). Die Komplexe, die einen *P*-Liganden mit einem oder mehreren *n*-Butylsubstituenten enthalten (**58**, **59** und **60**) sowie der mit Triethylphosphit (**61**) sind sowohl in Methanol als auch in Pentan oder Hexan löslich und lassen sich daher nicht ausfällen.

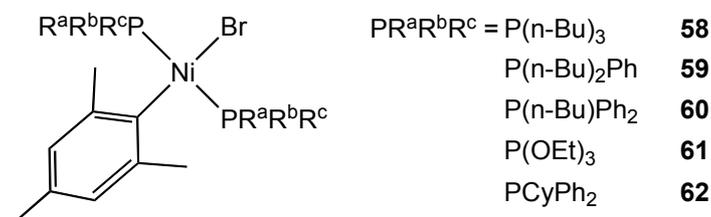


Abb. 78: Dargestellte Komplexe $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$

58, **59** und **60** ließen sich nach der Hydrolyse in Methanol durch Extraktion mit Dichlormethan isolieren, **61** konnte aus Methanol bei $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ als sehr feine, dünne gelborangefarbene Nadeln auskristallisiert werden.

Alle $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$ -Komplexe sind aufgrund der Besetzung der d-Orbitale im Ligandenfeld diamagnetisch und quadratisch-planar, sie lassen sich sehr gut NMR-spektroskopisch charakterisieren.

$\text{NiBr}_2(\text{PCy}_3)_2$ **55** ließ sich nicht mit dem GRIGNARD-Reagenz umsetzen, hier wurde nach der Reaktion wieder das Edukt **55** erhalten. Da **55** relativ schlecht löslich in Tetrahydrofuran ist und daher reichlich thf zum Lösen benötigt wurde, war die Reaktionslösung möglicherweise zu verdünnt.

$\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ **54** wurde aufgrund der oben erwähnten geringen Stabilität und den eventuell noch vorhandenen Rückständen an Triphenylphosphit nicht mit dem GRIGNARD-Reagenz zur Reaktion gebracht.

2.6.6 Synthese des Katalysatorkomplexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}]$

Im letzten Schritt der Komplexsynthese wird der *N,O*-Chelatligand **HL**¹ an $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$ zu dem Zielkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}]$ koordiniert (Abb. 79).

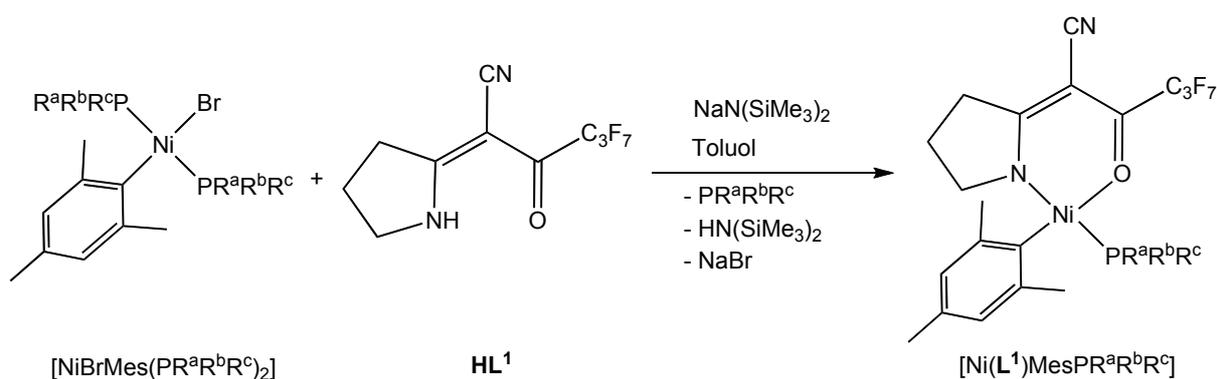


Abb. 79: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Koordination des Liganden **HL**¹ an den Vorläuferkomplex $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$ zu $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}]$

Dazu wird Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Base zum Deprotonieren von **HL**¹ eingesetzt und das Fortschreiten der Reaktion mit Hilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Um die Komplexe von dem bei der Reaktion freigesetzten *P*-Liganden zu trennen, können sie entweder durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt oder bei niedrigen Temperaturen kristallisiert werden.

Wie bereits bei der Aufarbeitung deutlich wird, ist das Löslichkeitsverhalten der Katalysatorkomplexe stark durch die Natur des *P*-Liganden bestimmt. Es genügt schon, eine Phenylgruppe am *P*-Liganden durch einen Butylrest zu ersetzen, so dass sich der Komplex **64** in Methanol und n-Pentan löst, während **1b** in beiden Lösungsmitteln schwerlöslich ist.

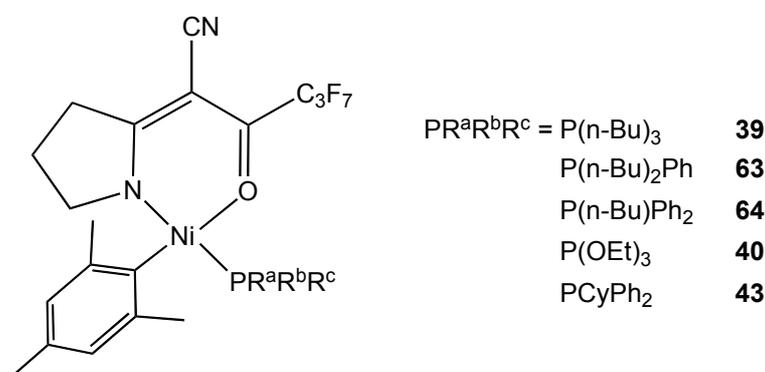


Abb. 80: Dargestellte Komplexe [Ni(L¹)MesPR^aR^bR^c]

Durch Kristallisation aus Methanol bei –6 °C konnten von [Ni(L¹)MesP(OEt)₃] **40** große, orangefarbene Kristalle gewonnen werden, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

Die Kristallstruktur von **40** (Abb. 81) zeigt, dass auch das Nickelatom im [Ni(L¹)MesP(OEt)₃]-Komplex quadratisch-planar koordiniert ist. Die quadratisch-planare Ebene ist jedoch nicht ganz plan, da die Ebenen, die durch N, Ni und O sowie C1, Ni und P aufgespannt werden, in einem Winkel von 7° zueinander stehen, ähnlich wie bei **1b**, bei dem die Ebenen um 8° gewinkelt sind. Der *N,O*-Chelatligand weist hier einen Bisswinkel von 92° auf, also annähernd rechtwinklig, ebenfalls wie in **1b** (91°). Der Mesitylligand steht in einem Winkel von 85° zu der quadratisch-planaren Ebene aus dem

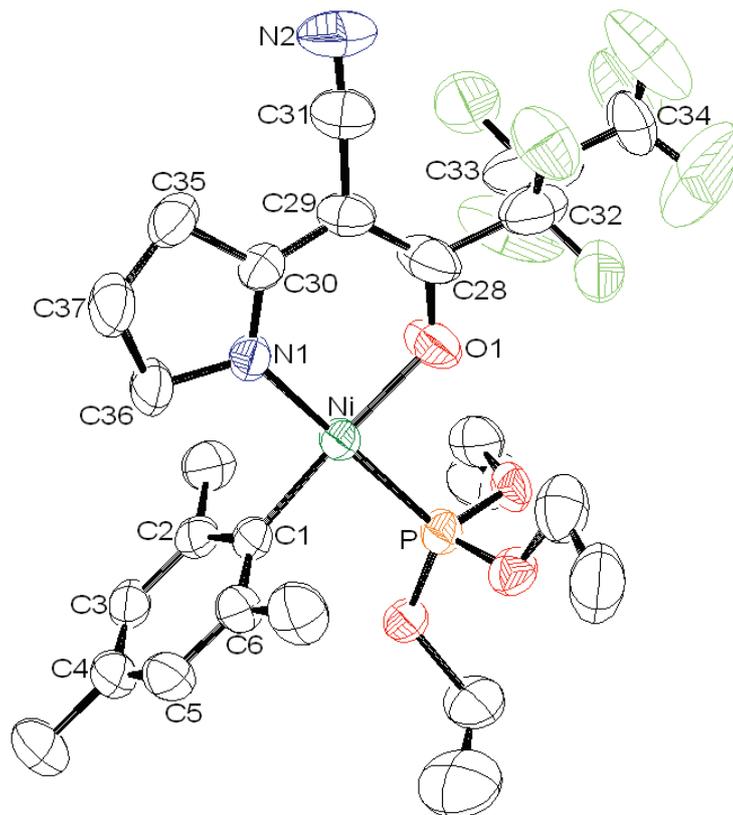


Abb. 81: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ **40**

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **40**

Ni–N1	1,914(3)	N1–Ni–O	91,93(14)
Ni–O	1,910(3)	P–Ni–O	88,11(11)
Ni–C1	1,905(4)	C1–Ni–P	87,12(11)
Ni–P	2,1396(11)	N1–Ni–C1	93,26(15)
N1–C30	1,306(5)	C1–Ni–O	173,49(16)
C30–C29	1,424(7)	N1–Ni–P	174,18(11)
C29–C28	1,415(7)	∠ Ebene N–Ni–O und C1–Ni–P	7,20
C28–O	1,269(5)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und Mes (C1, C2, C3, C4, C5, C6)	85,34
C31–N2	1,134(6)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und L ¹ (mean plane N1, C30, C29, C28, O)	4,07
C28–C32	1,656(9)		

Nickelatome und den vier Donoratomen der Liganden. Ungeachtet der geringeren Basizität bewirkt der *P*-Ligand aufgrund des kleinen Ligandenkegelwinkels eine Verkürzung der Ni–P-Bindung von 2,19 Å in **1b** auf 2,14 Å in **40**. Die zum *P*-Liganden *trans*-ständige Bindung Ni–N1 verlängert sich – wie bei **39** – auf 1,91 Å. Die Ethoxygruppen am Triethylphosphit sind fehlgeordnet.

[Ni(L¹)MesPCyPh₂] **43** kristallisiert bei –30 °C als feine, dunkelbraune Nadeln aus Methanol. Von diesen Kristallen konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

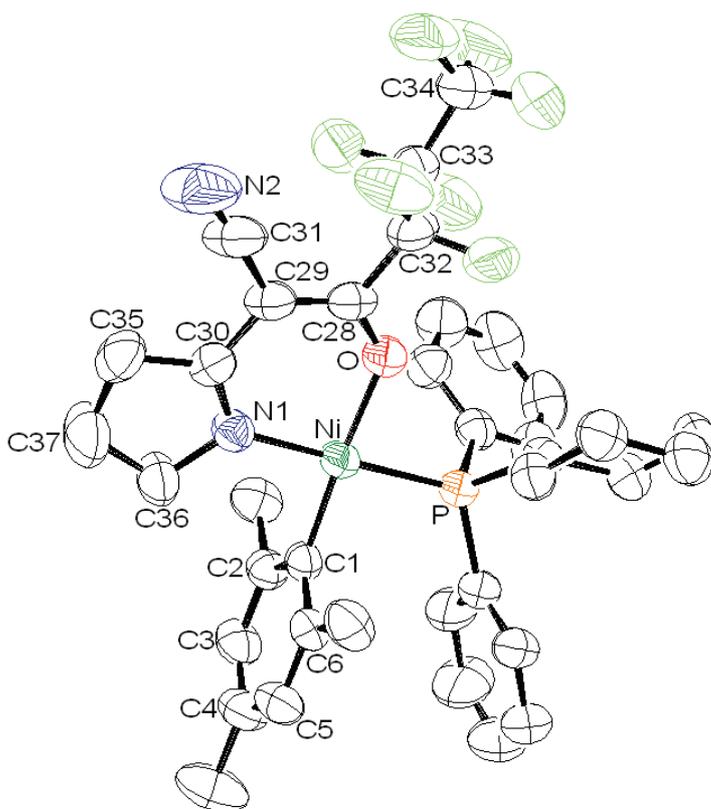


Abb. 82: Kristallstruktur von [Ni(L¹)MesPCyPh₂] **43**

Die Kristallstruktur von **43** (Abb. 82) entspricht denen von **39** und **40** mit quadratisch-planarer Koordination des Nickelatoms. Durch die Stellung der Ebenen aus N, Ni und O sowie C1, Ni und P ist das Nickelatom etwas verzerrt koordiniert, um 3°. Vergleicht man diesen Winkel mit dem jeweils entsprechenden in den Komplexen [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** (8°), [Ni(L¹)MesP(n-Bu)₃] **39** (5°) und [Ni(L¹)MesP(OEt)₃] **40** (7°), so zeigt sich, dass die Größe dieses Winkels weder mit der Basizität noch mit der Größe des Ligandenkegelwinkels der *P*-Liganden korreliert. Die unterschiedlichen Winkel sind möglicherweise auf Packungseffekte zurückzuführen. Ähnlich den Bisswinkeln des *N,O*-Chelatliganden in

den anderen Komplexen beträgt der in **43** 91°. Die Bindung des *P*-Liganden zum Nickelatom verlängert sich auf 2,21 Å. Wie sich mit Hilfe des Vergleichs mit den Kristallstrukturen der Komplexe **1b** (2,19 Å), **39** (2,19 Å) und **40** (2,14 Å) feststellen lässt, hängt die Bindungslänge vom sterischen Anspruch des *P*-Liganden ab (Ligandenkegelwinkel: PCyPh₂ 153°, PPh₃ 145°, P(*n*-Bu)₃ 132°, P(OEt)₃ 109°). Je kleiner der *P*-Ligand, desto kürzer ist die Ni–P-Bindung. Hingegen beträgt die Bindungslänge der Ni–N1-Bindung, die sich in *trans*-Position zum *P*-Liganden befindet, wie bei **39** und **40**, 1,92 Å. Die Bindungslänge von Ni–N zeigt daher keine Korrelation zu Basizität oder sterischem Anspruch des *P*-Liganden, was nicht auf einen möglichen *trans*-Einfluss schließen lässt.

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **43**

Ni–N1	1,920(3)	N1–Ni–O	91,14(9)
Ni–O	1,933(2)	P–Ni–O	88,47(7)
Ni–C1	1,895(3)	C1–Ni–P	88,48(9)
Ni–P	2,2061(9)	N1–Ni–C1	91,98(11)
N1–C30	1,299(4)	C1–Ni–O	176,50(12)
C30–C29	1,448(5)	N1–Ni–P	177,45(8)
C29–C28	1,370(5)	∠ Ebene N–Ni–O und C1–Ni–P	3,01
C28–O	1,271(4)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und Mes (C1, C2, C3, C4, C5, C6)	87,41
C31–N2	1,139(4)	∠ Ebene [Ni] (mean plane Ni, N, O, P, C1) und L ¹ (mean plane N1, C30, C29, C28, O)	7,89
C28–C32	1,538(5)		

In Tab. 14 sind die chemischen Verschiebungen der *P*-Liganden, [NiBrMes(PR^aR^bR^c)₂]- und [Ni(L¹)MesPR^aR^bR^c]-Komplexe im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum aufgeführt. Betrachtet man beispielsweise die sukzessive Substitution von Phenyl- durch *n*-Butylgruppen, so zeigt sich sowohl bei den Liganden (PPh₃, P(*n*-Bu)Ph₂, P(*n*-Bu)₂Ph, P(*n*-Bu)₃) als auch bei den [NiBrMes(PR^aR^bR^c)₂]- (**33**, **60**, **59**, **58**) und den [Ni(L¹)MesPR^aR^bR^c]-Komplexen (**1b**, **64**, **63**, **39**) eine schrittweise Verschiebung ins Hochfeld, jeweils bei allen vier Verbindungen.

Tab. 14: Übersicht über die Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: *P*-Ligand, $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}]$

<i>P</i> -Ligand	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}]$	δ/ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR
PPh_3	-4,5	33	in CDCl_3 : 20,8 in Toluol- d_8 : 21,0	1b	in CDCl_3 : 24,7 in C_6D_6 : 24,8
$\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2$	-14,8	60	in CDCl_3 : 14,1	64	in C_6D_6 : 18,9
$\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}$	-23,1	59	in CDCl_3 : 5,7	63	in C_6D_6 : 11,9
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	-29,6	58	in CDCl_3 : 2,6	39	in C_6D_6 : 10,4
$\text{P}(\text{OEt})_3$	139,9	61	in C_6D_6 : 111,2	40	in C_6D_6 : 104,98
PCyPh_2	-2,6	62	in C_6D_6 : 21,1	43	in C_6D_6 : 28,0

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Synthese der Katalysatorkomplexe ausgehend von Nickeldibromid und dem *P*-Liganden verschiedene Nachteile auftreten. Für die Synthese des VENANZI-artigen Komplexes werden zwei Äquivalente *P*-Ligand benötigt, was insofern nachteilig ist, da bei der Koordination des *N,O*-Chelatliganden ein Äquivalent wieder abgespalten wird. Man kann demnach nicht von einem atomeffizienten Syntheseweg sprechen. Außerdem ist das freigesetzte Äquivalent des *P*-Liganden je nach Art der Substituenten schwierig zu entfernen. Hinzu kommt, dass der VENANZI-artige Komplex sich mit größeren *P*-Liganden nicht bildet, wenn die *P*-Liganden einen so großen Kegelwinkel aufweisen, dass sie sich am Nickel gegenseitig stören. Sinnvoll wäre also ein alternativer Syntheseweg, der die Synthese über den VENANZI-artigen Komplex umgeht und eine Stufe, die zwei *P*-Liganden enthält, vermeidet. Das würde nicht nur *P*-Ligand sparen, sondern auch die Synthese von Katalysatorkomplexen mit größeren *P*-Liganden ermöglichen.

2.6.7 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Nickelkomplexe mit unterschiedlichen *P*-Liganden

Die katalytische Aktivität der Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ **39**, $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]$ **64**, $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ **40** und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPCyPh}_2]$ **43** bezogen auf die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen wurde unter Standardbedingungen (10 bar CO, 40 bar Ethen, 60 °C in Toluol, 20 h) untersucht.

Bei den Versuchen mit **39**, **64** und **40** entstand keinerlei Polymer. Daher wurde kein Versuch zur katalytischen Aktivität von $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]$ **63** durchgeführt.

Nach den Katalyseversuchen mit **39**, **64** und **40** ist die Lösung im Glaseinsatz des Autoklaven farblos und leicht trüb. Die GC/MS-Spektren der toluolischen Lösung nach dem Katalyseversuch von **39**, **64** und **40** zeigen den Mesitylaldehyd sowie die jeweiligen oxidierten *P*-Liganden (Abb. 83), wie bei den in Kap. 2.4.2 beschriebenen Versuchen mit $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ **32**.

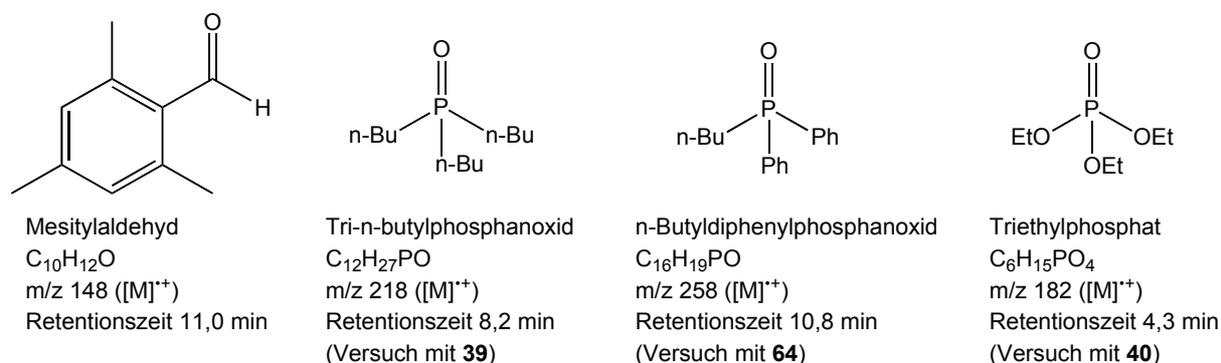


Abb. 83: Zersetzungsprodukte in den GC/MS-Spektren nach den Katalyseversuchen mit **39**, **64** und **40**

Das Auffinden von Tri-n-butylphosphanoxid und Triethylphosphat konnte durch Abgleich der EI-Spektren mit der SDBS-Datenbank (Spectral Database for Organic Compounds^[130]) bestätigt werden. Es ist jedoch kein *N,O*-Chelatligand in den GC/MS-Spektren zu erkennen. Dieser findet sich im Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28**, der IR-spektroskopisch im Niederschlag nachgewiesen werden kann.

Dem Vorhandensein von Mesitylaldehyd nach zu schließen, wird Kohlenmonoxid in die Nickel–Arylbindung inseriert. Da man in den GC/MS-Spektren keinerlei Hinweise auf

CO/Ethen-Oligomere findet, scheint die Reaktion nach der Insertion von CO nicht in der gewünschten Weise fortgesetzt zu werden. Anscheinend scheitert die Copolymerisation an der Insertion von Ethen, die auf die Insertion von Kohlenmonoxid folgen müsste.

Die drei Nickelkomplexe **64**, **39** und **40** haben gemeinsam, dass alle einen *P*-Liganden mit kleinerem Kegelwinkel als Triphenylphosphan enthalten. Sowohl Komplexe mit basischeren als auch mit weniger basischen *P*-Liganden als Triphenylphosphan zeigen keine katalytische Aktivität für die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid, wenn ihre *P*-Liganden einen geringeren sterischen Anspruch als PPh₃ aufweisen.

Bei dem Experiment zur katalytischen Aktivität von [Ni(L¹)MesPCyPh₂] **43** wurden 3,4 g Polyketon erhalten. Das entspricht einer Effizienz von 2200 g PK/g Ni. Im Vergleich mit den Nickelkomplexen **64**, **39** und **40** hat der *P*-Ligand des Cyclohexyldiphenylphosphan-Komplexes einen größeren sterischen Anspruch und ist basischer.

Für eine hohe katalytische Aktivität des Komplexes scheint daher ein basischer *P*-Ligand mit relativ hohem sterischen Anspruch wichtig zu sein. Der sterische Anspruch lässt sich allerdings nicht beliebig erhöhen, da der Ligand irgendwann zu groß wird und sich der Komplex nicht mehr synthetisieren lässt.

2.7 Variation des Arylliganden

Neben dem *N,O*-Chelatliganden und dem *P*-Liganden des Nickelkomplexes wurde auch der Arylligand variiert.

2.7.1 *o,p*-Xylyl- und *o,o*-Xylylkomplex

Der Mesitylkomplex **1b** weist verglichen mit dem *o*-Tolylkomplex **1a** eine deutlich höhere Stabilität auf. Dies ist offensichtlich auf die beiden zusätzlichen Methylgruppen am Arylliganden zurückzuführen. Um die sterischen und die induktiven Effekte, die zu einem stabileren Komplex führen, unterscheiden zu können, wurden zwei Komplexe mit neuen Arylliganden synthetisiert. Der *o,p*-Xylylkomplex **1c** enthält eine Methylgruppe in

p-Stellung und eine in o-Stellung, der o,o-Xylylkomplex **1d** verfügt über zwei Methylgruppen in o-Position (Abb. 84).

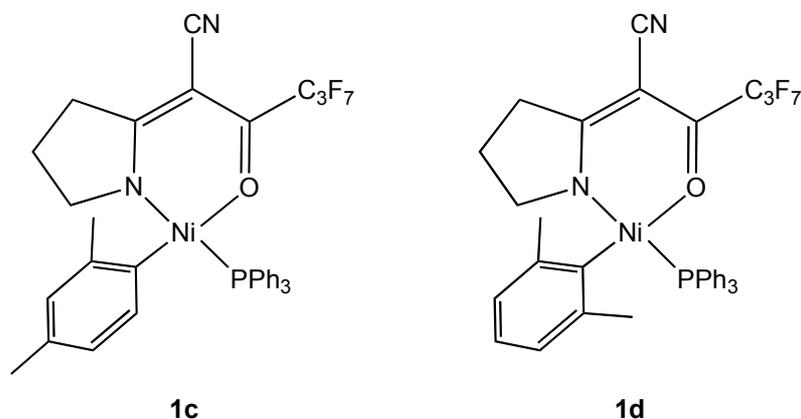


Abb. 84: $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o},\text{p}\text{-Xyl})\text{PPh}_3]$ **1c** und $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o},\text{o}\text{-Xyl})\text{PPh}_3]$ **1d**

Für die Synthese wird der VENANZI-artige Komplex $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ **57** mit den entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen, die aus 4-Brom-1,3-dimethylbenzol für **1c** respektive 2-Brom-1,3-dimethylbenzol für **1d** hergestellt wurden, umgesetzt, wie in Kap. 2.6.5 beschrieben (Reaktionsgleichung in Abb. 77). Anschließend werden durch Koordination des *N,O*-Chelatliganden HL^1 die beiden Komplexe **1c** und **1d** dargestellt (vgl. Abb. 79 in Kap. 2.6.6).

Wird die Stabilität des Mesitylkomplexes hauptsächlich durch Effekte sterischer Natur hervorgerufen, sollte der o,p-Xylylkomplex eine ähnliche Stabilität wie der o-Tolylkomplex aufweisen und die Stabilität des o,o-Xylylkomplexes der des Mesitylkomplexes entsprechen, da die Methylgruppe in p-Stellung dann keinen Einfluss haben dürfte. Spielen auch induktive Effekte eine Rolle, dann unterscheiden sich die vier Komplexe in ihren Stabilitäten.

Untersuchen lässt sich die Stabilität mit Hilfe der Reaktion mit 2-Hexin durch einen Vergleich der Reaktionszeiten. 2-Hexin eignet sich insofern, da die Reaktion relativ schnell abläuft. Durchgeführt wurden die Versuche zur Stabilität analog zu den Zersetzungsversuchen. Das gelbe Reaktionsgemisch mit **1c** hat sich nach etwa einer Woche entfärbt, also verglichen mit der Reaktionszeit des o-Tolylkomplexes **1a** mit 2-Hexin von einem Tag schon deutlich länger. Daraus lässt sich ein klarer induktiver Einfluss der

Methylgruppen auf die Stabilität folgern, keineswegs nur sterische Effekte. Die Lösung von **1d** in 2-Hexin war nach mehr als zwei Wochen noch nicht entfärbt. Demzufolge ist die Reaktivität von **1d** geringer als von **1c** oder **1a**. Methylgruppen in ortho-Position führen also durch die Nähe zur Nickel–Kohlenstoffbindung zu höherer Stabilität als die Methylgruppe in para-Stellung. Die vier Komplexe lassen sich daher folgendermaßen nach abnehmender Reaktivität ordnen: o-Tolylkomplex **1a**, o,p-Xylylkomplex **1c**, o,o-Xylylkomplex **1d** und Mesitylkomplex **1b**.

Die Analyse der Reaktion von **1c** mit 2-Hexin liefert, wie aufgrund der Analogie zur Reaktion des o-Tolylkomplexes **1a** mit 2-Hexin erwartet, zwei Produkte aus der β -Hydrideliminierung sowie ein Umlagerungsprodukt (Abb. 85).

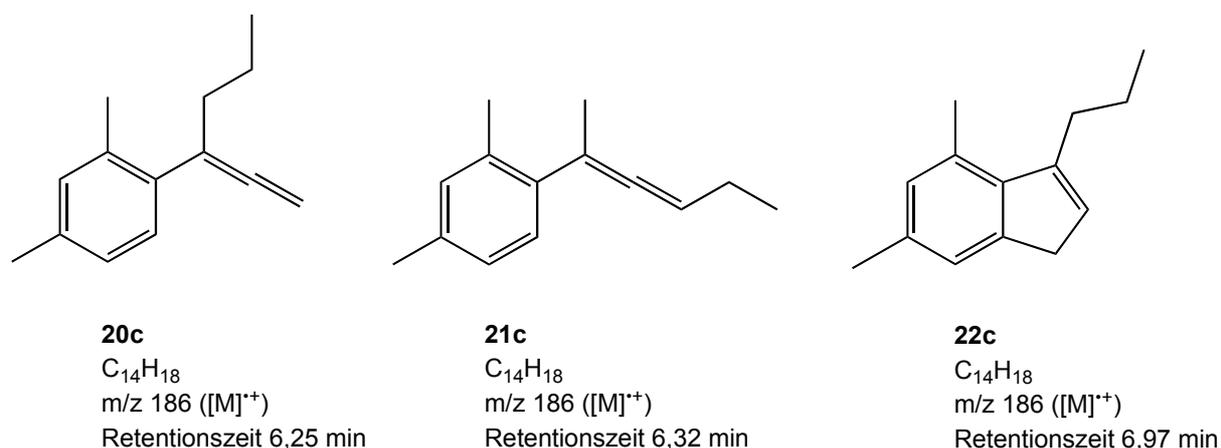


Abb. 85: Isomere aus der Reaktion von $[Ni(L^1)(o,p\text{-Xyl})PPh_3]$ **1c** mit 2-Hexin

Die EI-Spektren dieser Isomere entsprechen den bekannten aus der Reaktion des o-Tolylkomplexes **1a** mit 2-Hexin, nicht nur in der Fragmentierung, sondern auch in der Intensität der Fragmente. Mit dieser Reaktion lässt sich auch die Umlagerung des zweiten β -Hydrideliminierungsproduktes, hier von **20c** zu **22c**, erneut bestätigen.

2.7.2 Perfluorierter Arylligand

Als eine weitere Variation des Arylliganden wurde ein Komplex mit einem perfluorierten Phenylsubstituenten hergestellt. Nickelkomplexe mit Arylliganden, die mit Fluor oder Chlor substituiert sind, werden in der Literatur als besonders inert gegenüber Hydrolyse

beschrieben.^[131] Bei der Synthese wird zunächst das GRIGNARD-Reagenz aus Iodpentafluorbenzol und Magnesiumspänen hergestellt (Abb. 86). Dabei empfiehlt sich Diethylether anstelle des hier sonst verwendeten Tetrahydrofurans als Lösungsmittel, da mit thf ein nicht genauer charakterisierter Feststoff ausfällt. Et₂O wird auch in der Literatur für derartige Synthesen benutzt.^[132, 133] Anschließend tropft man das GRIGNARD-Reagenz langsam zu dem *in situ* hergestellten VENANZI-artigen Komplex [NiBr₂(PPh₃)₂] **57** in Tetrahydrofuran.

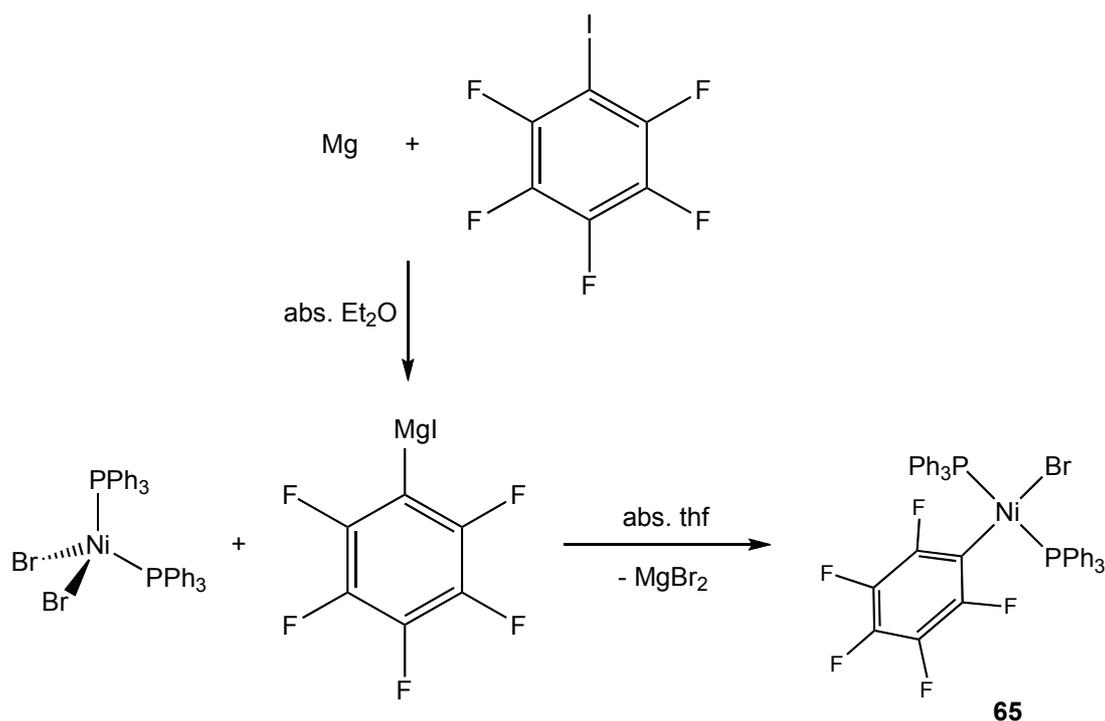


Abb. 86: Synthese von [NiBr(C₆F₅)(PPh₃)₂] **65**

Bei der Hydrolyse in Methanol entsteht ein gelber Feststoff (**65**), der im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine Verschiebung von 24,6 ppm aufweist. Der Komplex ließ sich allerdings nicht rein erhalten, da er auch in verschiedenen Lösungsmitteln nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die erhöhte Stabilität gegenüber nicht-fluorierten Komplexen wie dem [NiBrPh(PPh₃)₂]- oder dem [Ni(L¹)PhPPh₃]-Komplex mit einem Phenylliganden konnte aber bestätigt werden, da die Substanz trotz Handhabung an Luft über längere Zeit keine Anzeichen von Zersetzung zeigte. Der [Ni(L¹)PhPPh₃]-Komplex zersetzt sich bereits bei nicht-inerter Aufarbeitung.

Der Versuch, den noch verunreinigten Komplex **65** mit dem *N,O*-Chelatliganden **HL**¹ und Natriumbis(trimethylsilyl)amid zu dem Katalysatorkomplex **1e** (Abb. 87) umzusetzen, war nicht erfolgreich.

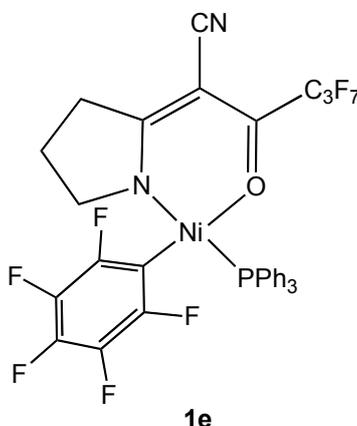


Abb. 87: Komplex mit perfluoriertem Arylsubstituenten $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3]$ **1e**

Aufgrund dessen konnte die katalytische Aktivität des Komplexes mit perfluoriertem Arylliganden **1e** zu diesem Zeitpunkt noch nicht untersucht werden.

2.8 Mechanistische Untersuchungen zur Insertion von Kohlenmonoxid

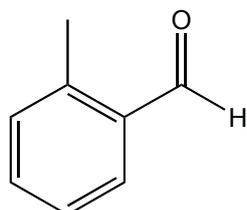
Um die einzelnen Teilschritte des Reaktionsmechanismus systematisch zu untersuchen, wurde die katalytische Reaktion ohne einen Autoklaven bei Normaldruck durchgeführt. Hierzu wurden Olefine eingesetzt, die bei Raumtemperatur flüssig sind und die für die Umsetzung mit Kohlenmonoxid verwendet werden können. Voraussetzung ist, dass die Katalysatorkomplexe **1a** und **1b** sich in ihnen lösen und nicht mit ihnen reagieren.

Geeignete Olefine sind Tetrachlorethen und Allylbromid, in denen **1a** und **1b** ohne Kohlenmonoxid tagelang stabil sind. Für die Durchführung des Experiments werden einige Milligramm des Komplexes, entweder **1a** oder **1b**, in ein NMR-Röhrchen eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre in einem Milliliter des entgasteten Olefins gelöst. Mit einer Kanüle, die bis auf den Grund des NMR-Röhrchens reicht, wird aus einem LINDE-Gasbeutel langsam Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet. Vor und nach dem Einleiten des COs werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Bei beiden Olefinen zeigt sich beim Einleiten von Kohlenmonoxid in die Lösung von **1a** innerhalb von kurzer Zeit Zersetzung, erkennbar daran, dass die klare, gelbe Lösung erst heller gelb, dann farblos und trüb wird. Mit **1b** dauert die Zersetzung länger.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Lösung mit **1a** erkennt man eine Hochfeldverschiebung von 26,1 ppm um 1 ppm auf 25,0 ppm, die auf eine Insertion von CO hindeutet.^[60] Nach vierzigminütigem Einleiten von Kohlenmonoxid ist das Signal-Rausch-Verhältnis so schlecht, dass fast kein Signal mehr zu erkennen ist. Dies ist auf die Bildung des paramagnetischen Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes **28** zurückzuführen. Mit **1b** sieht man keine nennenswerte Änderung.

In den GC/MS-Spektren der Reaktionslösung von **1a** in Tetrachlorethen sind der *o*-Tolylaldehyd (Abb. 88) und Triphenylphosphanoxid zu erkennen, in den Spektren aus der IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analyse des Niederschlags der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** sowie ebenso Triphenylphosphanoxid.



o-Tolylaldehyd
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$
 m/z 120 ($[\text{M}]^{*+}$)
Retentionszeit 9,9 min

Abb. 88: *o*-Tolylaldehyd

Dem lässt sich entnehmen, dass CO zwar in die Nickel–Kohlenstoffbindung insertiert, dann aber keine Olefininsertion stattfindet. Stattdessen zersetzt sich der Katalysatorkomplex. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid auch Carbonylphosphan-Nickel(0)-Komplexe wie $[\text{Ni}^0(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ und $[\text{Ni}^0(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ entstehen.^[60]

Zum einen sind die untersuchten Olefine daher nicht für eine Copolymerisation mit Kohlenmonoxid geeignet. Der Katalysatorkomplex muss also entsprechend modifiziert werden, um auch derartige Olefine verwenden zu können. Zum anderen zeigt dies noch einmal eindeutig, dass der Acylkomplex weitaus weniger stabil ist als der Katalysatorkomplex. Möglicherweise ist der Acylkomplex nur bei tiefen Temperaturen stabil, da

vergleichbare literaturbekannte Komplexe bei Raumtemperatur sehr schnell CO freisetzen.^[134] Um den Reaktionsmechanismus genauer untersuchen zu können und zu einer Insertion des Olefins zu gelangen, sind demnach andere Olefine vonnöten.

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid stellt sich als scheinbar simple Reaktion dar, jedoch zeigen sich bei genauerer Untersuchung komplexe Zusammenhänge und interessante Gegensätze.

Mit höheren Olefinen und Alkinen, also potentiellen Monomeren für die Copolymerisation, reagieren die Katalysatorkomplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{Aryl})\text{PPh}_3]$ wie **1a** und **1b** zunächst wie gewünscht unter Insertion der ungesättigten Bindung in die Nickel-Kohlenstoffbindung. Darauf folgt jedoch Zersetzung des Komplexes unter β -Hydrideliminierung. Nur mit unsubstituiertem Ethen und unter hohem Druck entsteht mit **1a** Polyethylen.^[86] Kohlenmonoxid wird ebenfalls in die Nickel-Kohlenstoffbindung der Katalysatorkomplexe insertiert, allerdings ist auch hier der nächste Schritt die Zersetzung zu Nickel(0)-Carbonylen.^[60] Umsetzung mit den einzelnen Monomeren jeweils alleine führt also in der Regel zu Zersetzung. Wird die Reaktion dagegen mit Ethen und Kohlenmonoxid in Gegenwart des Katalysatorkomplexes in einem Autoklaven unter Druck durchgeführt, so reagieren die Komponenten unter Bildung von Polyketon.

Bei der Copolymerisation beider Monomere wird Kohlenmonoxid sehr schnell in die Nickel-Kohlenstoffbindung insertiert, während die Insertion von Ethen oder einem Olefin deutlich langsamer vonstattengeht. Wenn das Olefin erst insertiert ist, kann danach β -Hydrideliminierung stattfinden, die deutlich schneller als die Olefininsertion abläuft. Dadurch, dass CO relativ schnell insertiert, wird die β -Hydrideliminierung nach der Insertion von Ethen verhindert. Ist das CO in der näheren Umgebung des Katalysators aufgebraucht und kann so nicht mehr schnell genug insertieren, dann kommt es zu β -Hydrideliminierung und damit zur Bildung einer instabilen Nickel-Hydrid-Spezies, die schnell weiter zum Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** reagiert. Das bedingt den Abbruch der Polymerisation. Kohlenmonoxid und Ethen stehen in relativer Konkurrenz zueinander, sie konkurrieren um die Stelle am Nickel. Entscheidend sind demnach die relativen Insertionsgeschwindigkeiten von Kohlenmonoxid und Ethen. Bei einem niedrigeren CO-Druck wird das schwächer koordinierende Olefin zwar begünstigt, aber es kann dann leichter zu β -Hydrideliminierung kommen.

Nichtsdestoweniger eignet sich die Reaktion mit Olefinen bzw. Alkinen als einfache Methode zur Untersuchung der Reaktivität eines Komplexes. Durch diese Reaktion lassen sich Schlüsse auf die Fähigkeit des Komplexes zur Insertion des Olefins und zur Oligomerisation oder Polymerisation sowie die Anfälligkeit zur Zersetzung unter β -Hydrideliminierung ziehen.

Die Experimente zur Variation des *P*-Liganden haben gezeigt, dass für eine hohe katalytische Aktivität des Nickelkomplexes ein *P*-Ligand mit einem sterischen Mindestanspruch vonnöten ist. Mit einer weiteren Erhöhung des sterischen Anspruchs ließe sich die katalytische Aktivität des Komplexes vielleicht noch steigern. Die Synthese von Komplexen mit größeren *P*-Liganden ist jedoch schwierig, da schon die Umsetzung von $[\text{NiBr}_2(\text{PCy}_3)_2]$, **55**, mit dem GRIGNARD-Reagenz nicht gelang. VENANZI-artige Komplexe mit voluminöseren Phosphanen wie Tri-*o*-tolyl- oder Trimesitylphosphan sind in der Literatur nicht bekannt. Um die Darstellung von Komplexen mit sterisch anspruchsvolleren *P*-Liganden zu erleichtern, müsste eine Syntheseroute entwickelt werden, bei der jeweils nur ein *P*-Ligand an das Nickelatom koordiniert ist, die also Zwischenstufen mit zwei *P*-Liganden am Nickelatom, wie die VENANZI-artigen Komplexe und die $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ -Komplexe, vermeidet.

Von Interesse wäre noch die Herstellung eines Nickelkomplexes mit einem *P*-Liganden, der einen größeren Ligandenkegelwinkel als Triphenylphosphan aufweist und weniger basisch ist, und die Auswirkungen dieses Liganden auf die katalytischen Eigenschaften. Anbieten würden sich an dieser Stelle zum Beispiel mit Fluor oder Chlor substituierte Phosphane.

Da die üblicherweise entstehenden streng alternierenden Ethen/CO-Copolymere aufgrund des hohen Schmelzpunktes schwierig zu verarbeiten sind – sie können über Keto-Enol-Tautomerie unter Wasserabspaltung vernetzen – ist es sinnvoll, anstelle streng alternierender Copolymerisation Kohlenmonoxid statistisch einzubauen und Bereiche mit aufeinanderfolgenden Ethylengruppen einzufügen. Damit lässt sich nicht nur die Verarbeitbarkeit, sondern auch die Abbaufähigkeit und somit die Umweltverträglichkeit erhöhen, da der Photoabbau nach NORRISH Typ II ermöglicht wird (vgl. Einleitung).

4. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Nickelkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ni}(\text{L})(\text{Aryl})\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ als Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid, die für die Synthese von aliphatischen Polyketonen genutzt werden (L = anionischer bidentater N,O -Chelatligand).

Untersucht wurde die Reaktion der Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{Aryl})\text{PPh}_3]$ **1a** und **1b** mit Olefinen und Alkinen. Die ungesättigte Verbindung insertiert in die Ni–C-Bindung des Komplexes und das entstehende Insertionsprodukt reagiert unter β -Hydrideliminierung, was die Deaktivierung der Katalysatoren zur Folge hat. Dabei entstehen aus der Reaktion mit 1-Hepten oder 1-Hexen Olefine, mit Alkinen wie 2-Hexin oder 2-Heptin Allene. Diese Ergebnisse beruhen auf der GC/MS-Analyse der Produktgemische. Je nachdem, wie die ungesättigte Verbindung bei der Insertion orientiert ist, bilden sich unterschiedliche Isomere, deren Anzahl von dem Arylliganden des eingesetzten Komplexes abhängt (Abb. 89). Die Reaktion des *o*-Tolylkomplexes **1a** mit 1-Hepten oder 1-Hexen führt zu fünf Isomeren, während die des Mesitylkomplexes **1b** durch die sterische Hinderung nur

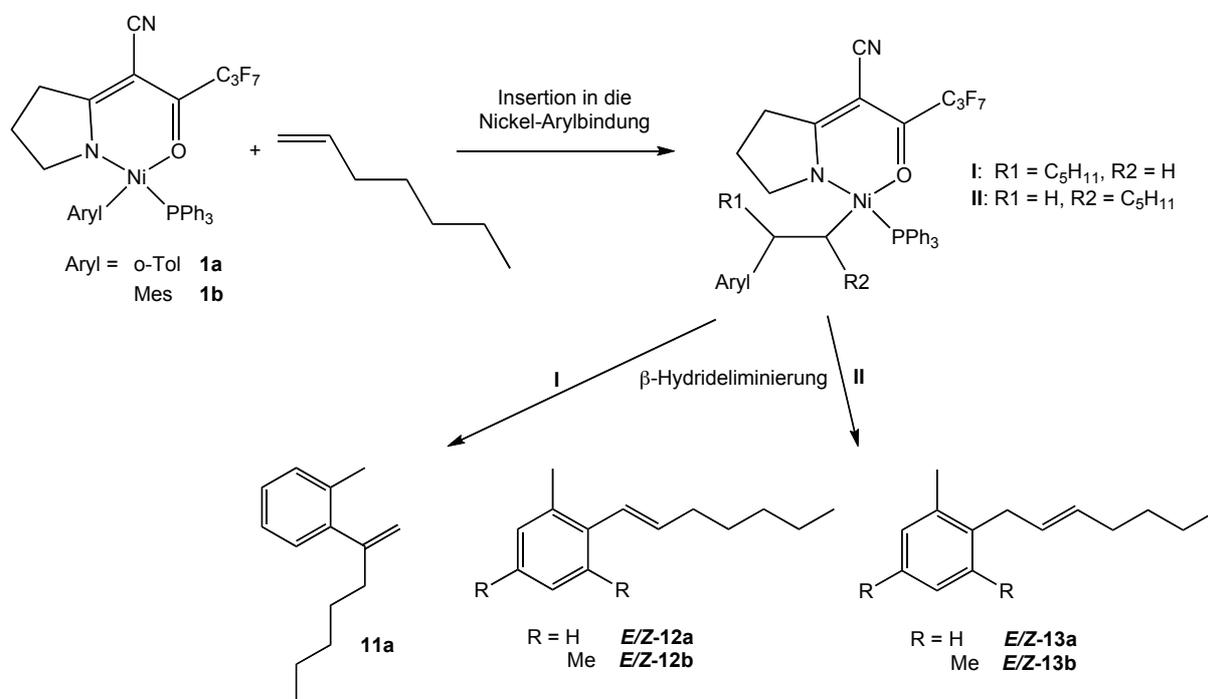


Abb. 89: Schema der Reaktion von **1a** und **1b** mit Olefinen am Beispiel von 1-Hepten

zwei Isomere hervorbringt. Bei der Umsetzung von **1a** und **1b** mit 2-Hexin und 2-Heptin erhält man je zwei Isomere (Abb. 90), von denen das eine, **20a** bzw. **23a**, aus der Reaktion mit **1a** zu einem Inden **22a** bzw. **25a** umlagert.

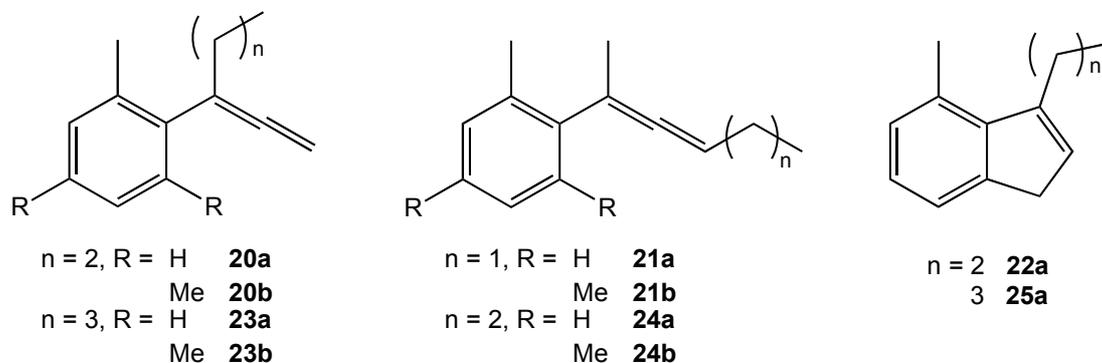


Abb. 90: Produkte aus der Reaktion von **1a** und **1b** mit 2-Hexin und 2-Heptin

Abgesehen von den β -Hydrideliminierungsprodukten findet man auch die Arylalkohole *o*-Cresol und Mesityl als Produkte der Zersetzung durch oxidative Spaltung der Ni–C-Bindung. Laut den Gaschromatogrammen ist der Hauptzersetzungsweg jedoch die β -Hydrideliminierung. Als Endprodukt bei der Deaktivierung des Katalysators bildet sich der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28**. Die Reaktion mit Olefinen und Alkinen eignet sich als einfache Methode zur Untersuchung der Reaktivität eines Komplexes sowie seiner Fähigkeit zu Olefininsertion und -oligomerisation wie auch seiner Anfälligkeit zur Zersetzung unter β -Hydrideliminierung.

Durch den Einsatz von Cokatalysatoren wie der LEWIS-Säure Ag^+ , an die die Nitrilgruppe des *N,O*-Chelatliganden koordinieren kann, wurde versucht, die katalytischen Eigenschaften des Komplexes **1** zu beeinflussen, was jedoch zu einer niedrigeren Effizienz führt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Nitrilgruppe wurde ein Komplex, **32**, synthetisiert, dessen *N,O*-Chelatligand den nicht-koordinierenden Substituenten Wasserstoff anstelle von CN enthält. Mit **32** wurden zeitabhängige Katalyseversuche durchgeführt. Demnach bleibt die Umsatzfrequenz über 20 h relativ konstant und sinkt erst danach ab. Rückschlüsse auf die Umsetzung von **32** mit CO zu dem Acylkomplex **34** im Katalyseverlauf lassen sich aus dem Anteil an Mesitylen bzw. Mesitylaldehyd in den GC/MS-Spektren

der Lösungen erhalten. Der Vergleich mit **1b** zeigt den deutlichen Einfluss der Nitrilgruppe auf die katalytische Aktivität, aber auch auf die Lebensdauer des Katalysators.

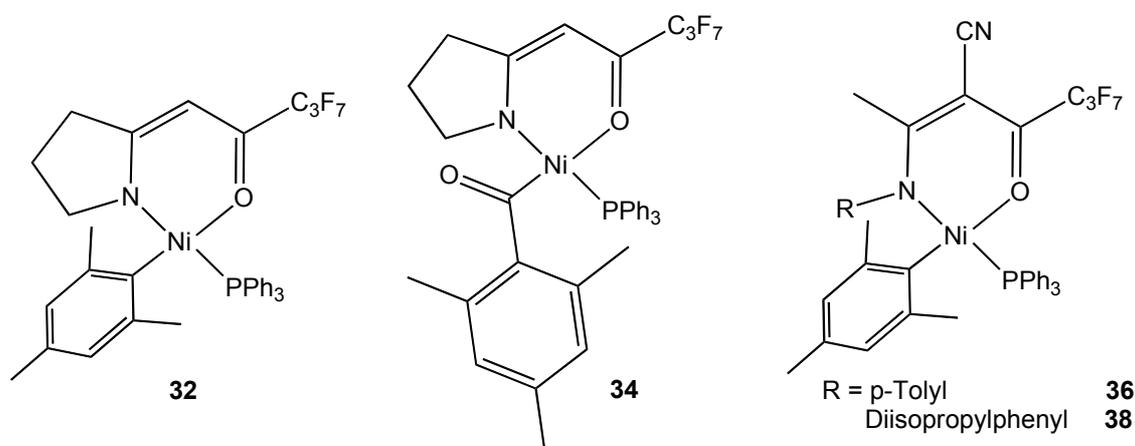


Abb. 91: Variation des *N,O*-Chelatliganden – Komplex mit H anstelle von CN, **32**, und dem entsprechenden Acylkomplex **34**, sowie Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am N, **36** und **38**

Ein hoher sterischer Anspruch am Stickstoffatom des *N,O*-Chelatliganden begünstigt die Ethen-Polymerisation, daher wurden zwei Komplexe, einer mit einem *p*-Tolyl- (**36**) und einer mit einem Diisopropylphenylsubstituenten (**38**) am Stickstoff synthetisiert (Abb. 91). Die Kristallstrukturen beider Komplexe konnten bestimmt werden. Von **36** zu **38** ist eine deutliche Effizienzsteigerung für die Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid zu beobachten, von 210 auf 640 g PK/g Ni. Allerdings findet sich bei einem Komplex aus dem Arbeitskreis mit einem Wasserstoffatom am N, also minimalem sterischen Anspruch, eine höhere Effizienz, so dass hier offenbar nicht nur sterische Effekte wirken.

Des Weiteren wurde der Einfluss des *P*-Liganden untersucht, dessen Eigenschaften sowohl von sterischen als auch elektronischen Effekten beeinflusst werden. Für die Synthese der Komplexe mit unterschiedlichen *P*-Liganden gibt es zwei Varianten. Zum einen kann man ausgehend von dem Katalysatorkomplex **1b** eine Substitutionsreaktion mit dem gewünschten *P*-Liganden durchführen, die mit Liganden, die einen kleineren Ligandenkegelwinkel als PPh₃ aufweisen und basischer sind, quantitativ verläuft. Diese Methode eignet sich ferner zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen der neuen Komplexe im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, da sich in der Regel ein Gleichgewicht zwischen dem Edukt **1b** und dem Produkt [Ni(L¹)MesPR^aR^bR^c] einstellt, in dem der neue Komplex

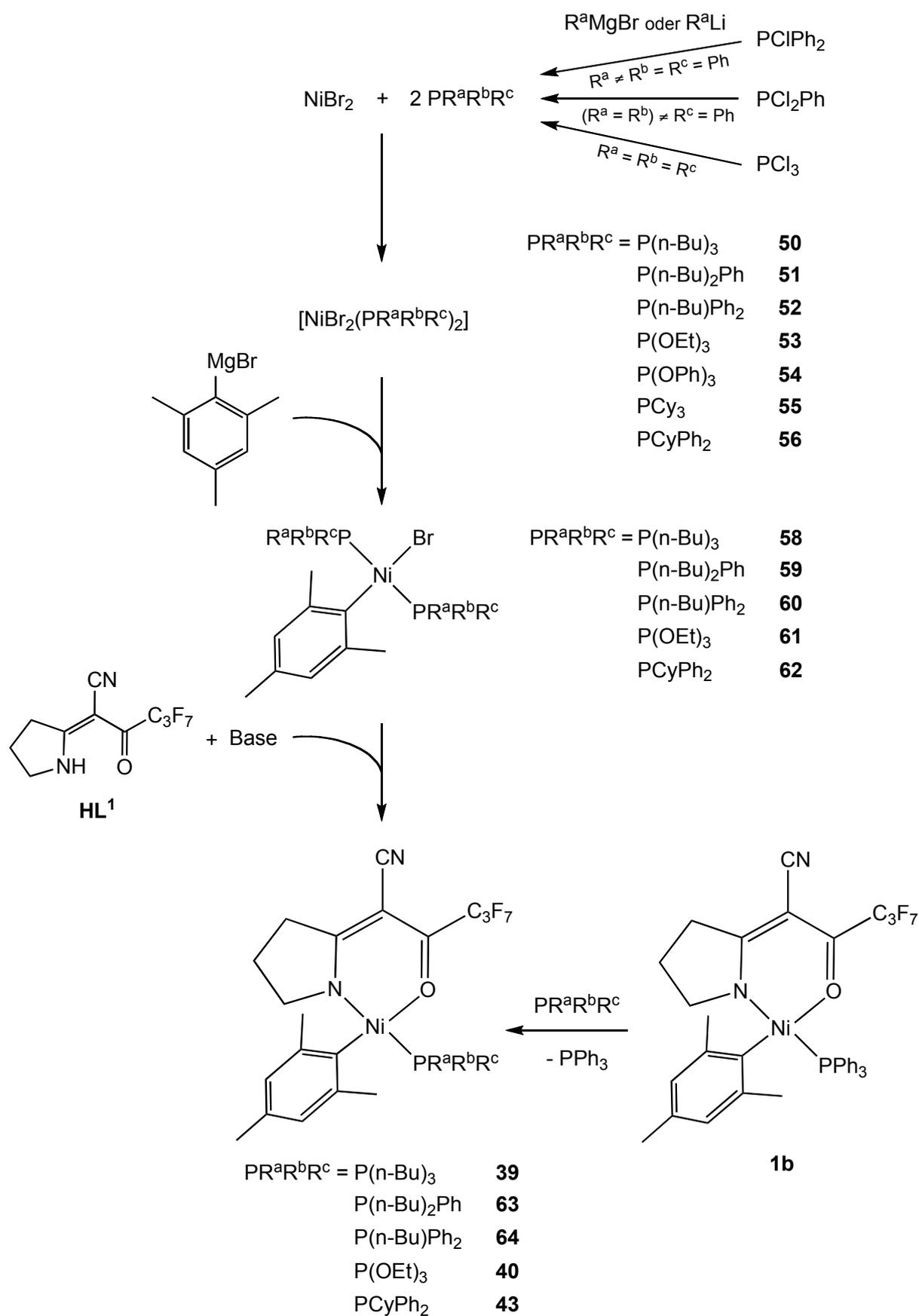


Abb. 92: Syntheschema sowie dargestellte Komplexe mit verschiedenen *P*-Liganden

zumindest in geringer Menge vorliegt. Bei der klassischen Herangehensweise wird der Katalysatorkomplex ausgehend von NiBr_2 und zwei Äquivalenten des *P*-Liganden synthetisiert. Dabei entsteht ein VENANZI-artiger Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$, der in einer GRIGNARD-Reaktion zu $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)]$ umgesetzt wird. Durch Koordination des *N,O*-Chelatliganden **HL**¹ wird der Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ hergestellt (Abb. 92). **39**, **40** und **43** konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Die katalytische Aktivität der $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ -Komplexe **39**, **64**, **40** und **43** für die Copolymerisation von Ethen und CO wurde untersucht. Alle Komplexe, die einen *P*-Liganden mit geringerem sterischen Anspruch als PPh_3 enthalten, gleich ob basischer oder weniger basisch, sind katalytisch nicht aktiv. Die GC/MS-Analyse zeigt jedoch bei allen Mesitylaldehyd, der nur durch CO-Insertion entstanden sein kann. Offensichtlich insertiert danach aber kein Olefin. Indes weist **43** mit dem basischeren und sterisch anspruchsvolleren PCyPh_2 eine Effizienz von 2200 g PK/g Ni auf. Um die Copolymerisation von Ethen und CO zu katalysieren, ist offenbar ein sterischer Mindestanspruch des *P*-Liganden erforderlich.

Die Komplexe mit verschiedenen Arylliganden **1a**, **1b**, **1c** und **1d** zeigen, dass zusätzliche Methylgruppen am Arylliganden die Stabilität des Komplexes erhöhen, wobei nicht nur sterische, sondern auch induktive Effekte der Methylgruppen wirken.

Um die einzelnen Teilschritte des Reaktionsmechanismus systematisch zu untersuchen, kann die katalytische Reaktion mit einem bei Raumtemperatur flüssigen Olefin ohne Autoklav bei Normaldruck durchgeführt werden. Dazu wurde der Komplex **1a** bzw. **1b** in Tetrachlorethen oder Allylbromid gelöst und mit Kohlenmonoxid begast. Allerdings zeigt sich hier nach kurzer Zeit Zersetzung und kein Hinweis auf eine Copolymerisation.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die scheinbar simple Reaktion der Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid bei genauerer Untersuchung komplexe Zusammenhänge und interessante Gegensätze aufweist. Wird der Katalysator des Typs $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{Aryl})\text{PPh}_3]$ **1** mit den einzelnen Monomeren, Olefin oder CO, separat umgesetzt, führt das in der Regel zu Zersetzung. Wird die Reaktion dagegen mit Ethen und CO in Gegenwart des Komplexes in einem Autoklaven unter Druck durchgeführt, so reagieren die Komponenten – bei entsprechender Reaktionsführung – unter Bildung von Polyketon.

5. Summary

Subject of this thesis are nickel complexes of the general formula $[\text{Ni}(\text{L})(\text{aryl})\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ as catalysts for the copolymerisation reaction of ethene and carbon monoxide which are used for the synthesis of aliphatic polyketones (L = anionic bidentate N,O -chelate ligand).

The reaction of the nickel complexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{aryl})\text{PPh}_3]$ **1a** and **1b** with olefins and alkynes was investigated. The unsaturated compound inserts into the Ni–C bond of the complex and the resulting insertion product subsequently reacts under β -hydride elimination which causes catalyst deactivation. The insertion of 1-heptene and 1-hexene leads to olefins, while the insertion products of alkynes like 2-hexyne and 2-heptyne are allenes. These results are based on GC/MS analysis of the product mixtures. Depending on the orientation of the unsaturated compound during the insertion different isomers are formed. The number of isomers produced in the reaction depends on the aryl ligand of the utilised complex. The reaction of the *o*-tolyl complex **1a** with 1-heptene or 1-hexene results in five isomers, while the reaction of the mesityl complex **1b** affords only two

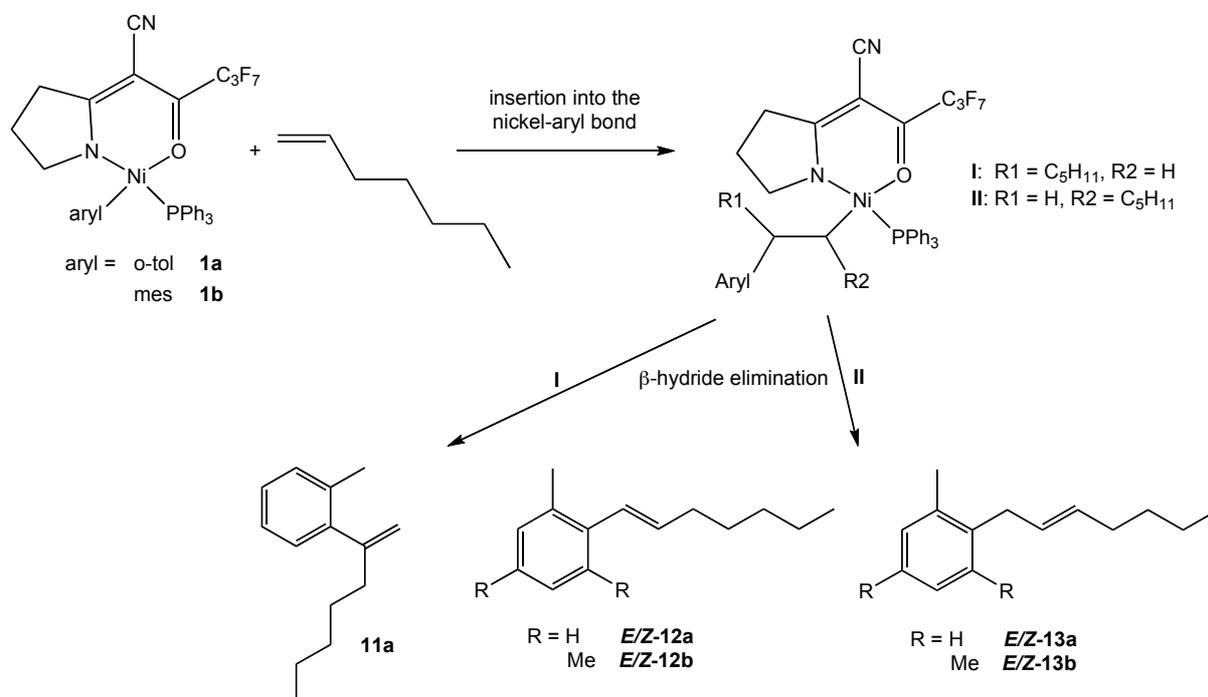


Fig. 1: reaction of **1a** and **1b** with olefins using the example of 1-heptene

isomers due to steric hindrance. The reaction of **1a** and **1b** with 2-hexyne and 2-heptyne, respectively, yields two isomers each. One of the isomers, **20a** and **23a**, from the reaction of **1a** rearranges to produce an indene, **22a** and **25a**, respectively.

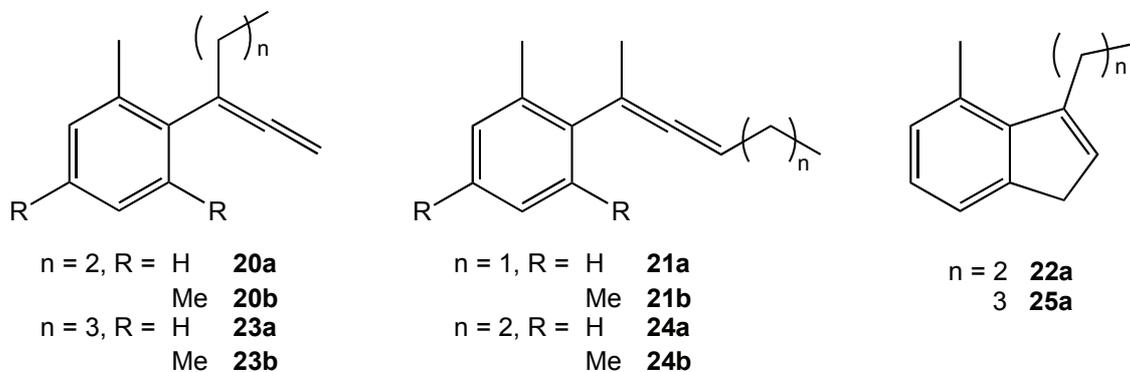


Fig. 2: products of the reaction of **1a** and **1b** with 2-hexyne and 2-heptyne

Apart from the β -hydride elimination products the aryl alcohols 2-methylphenol and 2,4,6-trimethylphenol were found as decomposition products of the oxidative cleavage of the Ni–C bond. However, according to the gas chromatograms the main reaction pathway is the β -hydride elimination. As the final product in the deactivation of the catalyst the bis(*N,O*-chelate ligand)nickel complex **28** is formed. The reaction with olefins and alkynes can be used as a simple method for testing the reactivity of a complex, its ability for olefin insertion and oligomerisation as well as its sensitivity to decompose under β -hydride elimination.

An experiment with cocatalysts like Ag^+ was carried out to influence the catalytic properties of the complex as the nitrile group of the *N,O*-chelate ligand can coordinate to the silver ion which acts as LEWIS acid. No improvement of the catalytic activity was observed.

To investigate the influence of the nitrile group a complex, **32**, with a *N,O*-chelate ligand containing the non-coordinating substituent hydrogen instead of the nitrile group was synthesized. Time-dependent catalysis experiments were conducted with this complex. According to these experiments the turnover frequency remains relatively constant for twenty hours and subsequently starts to sink. Information on the reaction of **32** with CO to the acyl complex **34** in the course of the catalysis can be gained by means of the per-

centage of 2,4,6-trimethylbenzene and 2,4,6-trimethylbenzaldehyde, respectively, in the GC/MS spectra of the solutions. The comparison with **1b** shows that the nitrile group has a distinct influence on the catalytic activity, but also on the lifetime of the catalyst.

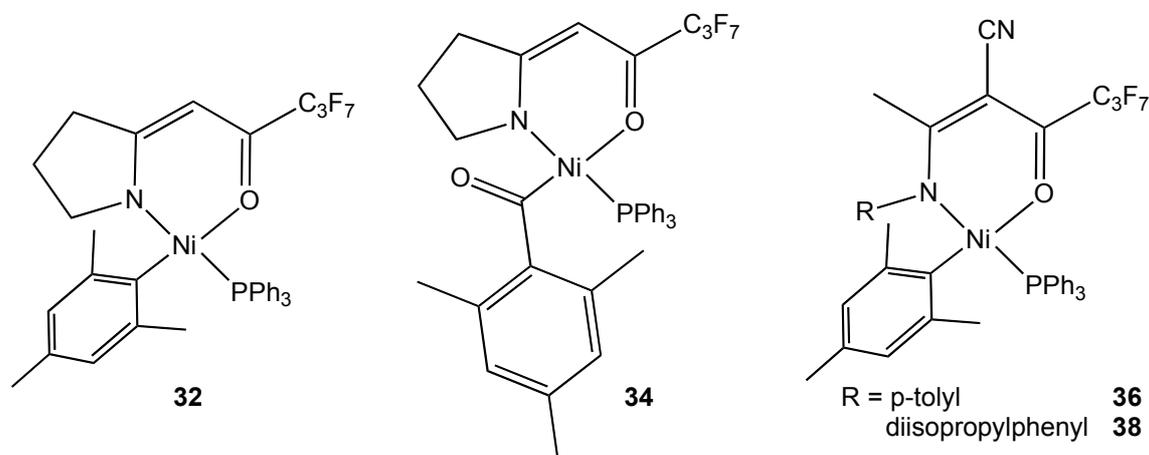


Fig. 3: variation of the *N,O*-chelate ligand – complex with H instead of CN, **32**, and the according acyl complex **34**, as well as complexes with sterically demanding substituents at the N atom, **36** and **38**

Since a high steric demand at the nitrogen atom of the *N,O*-chelate ligand favours the polymerisation of ethene, two complexes were synthesized, one with a *p*-tolyl and the other with a diisopropylphenyl substituent at the nitrogen. The crystal structures of both complexes were determined. A considerable rise in the catalytic activity for the copolymerisation of ethene and carbon monoxide can be observed from **36** to **38**, with 210 and 640 g PK/g Ni, respectively. Yet a complex of the work group with a hydrogen atom at the N, thus minimal steric demand, shows a higher efficiency so apparently there are more than steric effects operating.

Furthermore the influence of the *P*-ligand was investigated the properties of which are influenced by steric as well as electronic effects. There are two possible syntheses for the complexes with different *P*-ligands. One possibility is a substitution reaction starting from the catalyst complex **1b** and exchanging triphenylphosphane for the favoured *P*-ligand which runs quantitatively with ligands that have a smaller ligand cone angle than PPh₃ and which are more basic. This approach also allows the determination of the chemical shifts of the new complexes in the ³¹P{¹H} NMR spectrum as usually an equilibrium between the starting complex **1b** and the product complex [Ni(L¹)mesPR^aR^bR^c] is

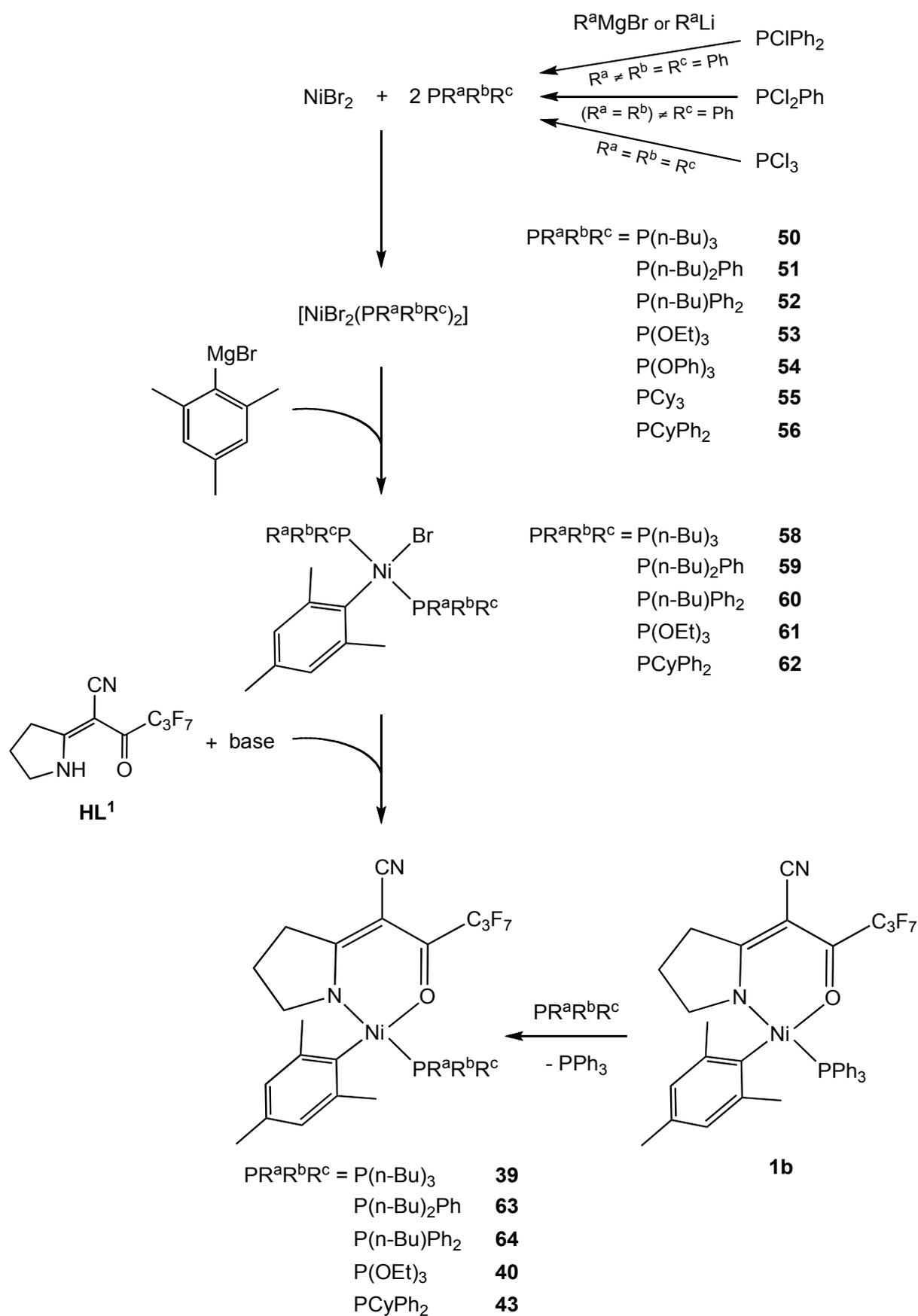


Fig. 4: methods of synthesis and synthesised complexes with different *P*-ligands

reached in which the new complex is present – in nearly all cases – at least in a minor amount. The conventional procedure is a bottom-up approach for the synthesis of the catalyst complex, starting from nickel(II) bromide and two equivalents of the *P*-ligand. First a VENANZI-type complex $[\text{NiBr}_2(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ is synthesised, which then reacts in a GRIGNARD reaction to the $[\text{NiBr}(\text{mes})(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ complex. Coordination of the *N,O*-chelate ligand HL^1 yields the catalyst complex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{mesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$. The complexes **39**, **40** and **43** were determined by X-ray diffraction studies. The catalytic activity of the synthesised complexes $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{mesPR}^a\text{R}^b\text{R}^c]$ **39**, **64**, **40** and **43** for the copolymerisation of ethene and carbon monoxide was investigated. All complexes containing a *P*-ligand with less steric demand than triphenylphosphane regardless of the basicity, do not show catalytic activity. However, the GC/MS analysis shows 2,4,6-trimethylbenzaldehyde in all of the solutions which can only result from insertion of carbon monoxide. But obviously no olefin is inserted. Meanwhile the complex with PCyPh_2 **43** which has a more basic *P*-ligand with a higher steric demand shows an efficiency of 2200 g PK/g Ni. Therefore a minimum ligand cone angle of the *P*-ligand is essential for the copolymerisation of ethene and carbon monoxide.

The complexes with different aryl ligands **1a**, **1b**, **1c** and **1d** show that an aryl ligand with additional methyl groups increases the stability of the complex. This is not only attributed to a steric effect, but also to inductive effects of the methyl groups.

For a systematic investigation of particular steps of the reaction mechanism, the catalytic reaction can be carried out, without an autoclave, at normal pressure with olefins which are liquid at room temperature. The complex **1a** or **1b** was dissolved in tetrachloroethene or allyl bromide and aerated with carbon monoxide. However, after a short time, only decomposition was detected and no sign for a copolymerisation.

In summary, the seemingly simple reaction of the copolymerisation of ethene and carbon monoxide features complex interrelations and interesting opposites. If a catalyst of the type $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{aryl})\text{PPh}_3]$ **1** is reacted with only one monomer, olefin or CO, generally decomposition is detected. In contrast to that the reaction with ethene and CO in the presence of the catalyst complex in an autoclave leads to polyketone – under appropriate reaction conditions.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Je nach Notwendigkeit wurden die Synthesen und Experimente unter inerten Bedingungen in einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff in mehrfach sekurierten Glasgeräten durchgeführt. Dabei wurde Schlenk- und Sprizentechnik angewendet. Auch die Aufarbeitung erfolgte bei Bedarf unter Stickstoffschutzgasatmosphäre.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Toluol, Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet, Ethanol wurde über Natrium, Methanol über Magnesium und n-Hexan über Natriumhydrid getrocknet.

Für Mikrofiltrationen wurden Membranfilter RC 60 der Firma SCHLEICHER & SCHUELL mit einer Porengröße von 1 μm benutzt.

6.2 Analytik

^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Avance DRX 200 Spektrometer der Firma BRUKER aufgenommen, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren sowie Korrelationsspektren mit einem Avance DRX 500 Spektrometer derselben Firma. Die chemische Verschiebung δ der Signale in den NMR-Spektren wird in ppm angegeben, Kopplungskonstanten J in Form ihrer Beträge. Die NMR-Spektren wurden auf das Signal des nicht-deuterten Lösungsmittels referenziert.^[135] Die Zuordnung der Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von $^1\text{H},^1\text{H}$ - und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren sowie anhand von Inkrementberechnungen.^[69] Die Multiplizitäten der Signale wurden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quadruplett und sext für Sextett sowie mult für Multipllett.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Proben wurden nach Verreiben mit Kaliumbromid als Pressling oder pur

vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben und ihre Intensität mit sehr stark (vs, engl. very strong), stark (s, strong), mittel (m, medium) und schwach (w, weak) bezeichnet.

EI- und FAB-Massenspektren wurden mit einem MAT 8200 Spektrometer der Firma FINNIGAN in einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix aufgezeichnet, ESI-Massenspektren auf einem FINNIGAN LCQ Deca. MALDI-Massenspektren wurden auf einem BRUKER Ultraflex I TOF in einer 4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure-Matrix aufgenommen. Die Intensitäten in den Massenspektren werden in % angegeben, wobei das größte Signal als 100 % definiert wird.

GC/MS(EI)-Spektren wurden auf einem Thermo FINNIGAN Trace GC-Ultra Trace DSQ aufgenommen. Der Gaschromatograph enthielt eine 15 m lange Säule mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer DB5MS Phase. Die Injektionstemperatur betrug 220 °C, die Säulentemperatur wurde beginnend bei 50 °C mit 20 °C min^{-1} auf 250 °C erhöht. Als Intensität des Signals im Gaschromatogramm wird jeweils die prozentuale Fläche (% Area) aufgeführt.

CHN-Analysen wurden mit einem Elementaranalysator 2400 Serie II CHN der Firma PERKIN-ELMER im Institut für Pharmazeutische Chemie der HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Messungenauigkeit beträgt $\pm 0,3$ %. Die Angaben sind in Gewichtsprozent.

Röntgenographische Bestimmungen wurden im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. FRANK an einem Diffraktometer der Firma STOE & CIE GMBH ausgeführt. Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit ORTEP3v2^[136] erstellt.

6.3 Chemikalien

Chemikalien, deren Darstellung nicht aufgeführt ist, wurden entweder käuflich erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden. Sie wurden nach Standardmethoden getrocknet

und entgast. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Bei Celite® handelt es sich um ein Kieselgur-Filtrierhilfsmittel, das hauptsächlich aus Siliciumdioxid (89,0 %) besteht, zu einem geringen Teil aus Calciumoxid (6,73 %) sowie wenigen Anteilen Aluminiumoxid (1,0 %), Eisen(III)-oxid (0,46 %) und Natrium- und Kaliumoxid (1,88 %) mit einer mittleren Teilchengröße von $\leq 125,30 \mu\text{m}$.^[137]

Für Säulenchromatographie wurde entweder neutrales Aluminiumoxid mit einer Teilchengröße von 50-200 μm oder Kieselsäure 60 mit einer Größe von 0,015-0,040 mm eingesetzt.

Die folgenden Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

4,4,5,5,6,6,6-Heptafluor-3-oxo-2-[pyrrolidinylden]hexannitril **HL**¹ nach BECKMANN et al.^[59]

Dibromobis(triphenylphosphan)nickel(II) $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ **57** nach KLEIN^[129]

Bromomesitylbis(triphenylphosphan)nickel(II) **33** nach KLEIN^[129]

Bromo(o-tolyl)bis(triphenylphosphan)nickel(II) **49** nach KLEIN^[129]

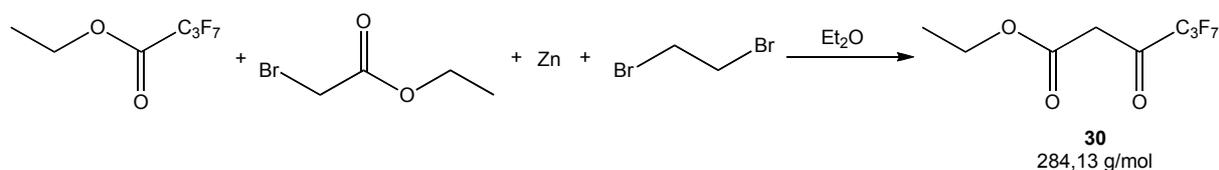
$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** nach BECKMANN^[98]

3,4-Dihydro-5-methoxy-2*H*-pyrrol nach BECKMANN et al.^[59]

6.4 Ligandsynthese

6.4.1 Synthese der *N,O*-Chelatliganden

6.4.1.1. Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxohexansäureester (30) – REFOR-MATZKI-Reaktion^[92]

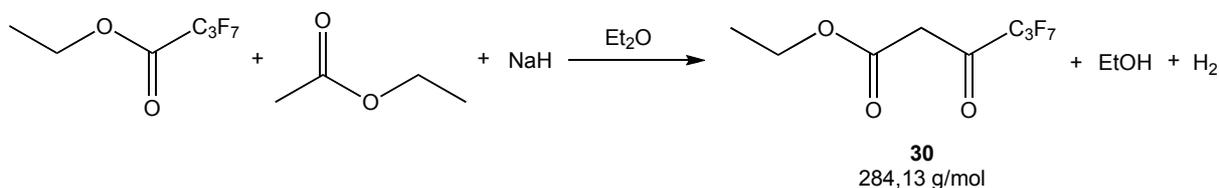


In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 4,40 g (67,5 mmol) Zinkstaub unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL abs. Diethylether suspendiert und 0,25 mL Dibromethan in 5 mL abs. Diethylether zugetropft. Es wird kurz unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 6,54 g (27,0 mmol) Ethylheptafluorbutyrat versetzt und über 1 h 7,5 mL (67,5 mmol) Ethylbromacetat in 35 mL abs. Diethylether hinzugefügt. Anschließend wird 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung gelbgrünlich färbt und das Zink sich auflöst. Unter Kühlen im Eisbad werden vorsichtig 27 mL 1M-Salzsäure hinzugegeben, dabei wird die Lösung zunächst gelb, dann fällt ein gelbweißer Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert. Die etherische Phase wird zweimal mit 25 mL 1M-Salzsäure, einmal mit 25 mL demineralisiertem Wasser extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, dabei erhält man eine gelbe, leicht ölige Flüssigkeit, die fraktioniert destilliert wird (50 mbar, 43-63 °C).

Ausbeute: 2,36 g (8,31 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 31 %

Spektroskopische Daten s. Kap. 6.4.1.2

6.4.1.2. Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxohexansäureester (30) – CLAISEN-Kondensation^[93]



In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler sowie Tropftrichter mit Druckausgleich werden 0,33 g (8,26 mmol) Natriumhydrid in Paraffin (55-65 %) vorgelegt, sekuriert und in 30 mL abs. Diethylether suspendiert. Bei 0 °C werden 2/3 (1 mL) des Perfluorbuttersäureethylesters (gesamte Menge 8,26 mmol) in 15 mL Diethylether gelöst und zugetropft. Anschließend werden 0,81 mL (8,26 mmol) Ethylacetat sowie das übrige Drittel (0,43 mL) des Perfluorbuttersäureethylesters in 25 mL abs. Diethylether im Tropftrichter vermischt, das Eisbad entfernt, und das Gemisch langsam zugetropft. Dabei bleibt die weiß-trübe Lösung unverändert, es findet eine Gasentwicklung statt. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, dann 3 Tage gerührt. Die inzwischen gelbe Lösung wird mit 10%iger Schwefelsäure hydrolysiert, die Phasen getrennt und die etherische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und die erhaltene gelbe Flüssigkeit fraktioniert destilliert (80 mbar, 81 °C).

Ausbeute: 1,03 g (3,63 mmol) einer klaren, farblosen Flüssigkeit, entsprechend 44 %

Die Verbindung liegt im Gleichgewicht mit ihrer Enolform vor, im Verhältnis 0,17 : 1 (Ketoform : Enolform). Zu einem sehr geringfügigen Anteil ist auch noch das Edukt Perfluorbuttersäureethylester zu finden.

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃)

Ketoform: 1,30 (t, 3H, CH₂CH₃), 3,79 (s, 2H, (C=O)CH₂), 4,20 (q, 2H, CH₂CH₃)

Enolform: 1,32 (t, 3H, CH₂CH₃), 4,27 (q, 2H, CH₂CH₃), 5,64 (s, 1H, C=CH), 11,89 (bs, 1H, OH)

^{19}F -NMR (471 MHz in CDCl_3)

Ketoform: $-81,5$ (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), $-120,7$ (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), $-128,0$ (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

Enolform: $-81,6$ (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), $-121,8$ (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), $-127,8$ (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

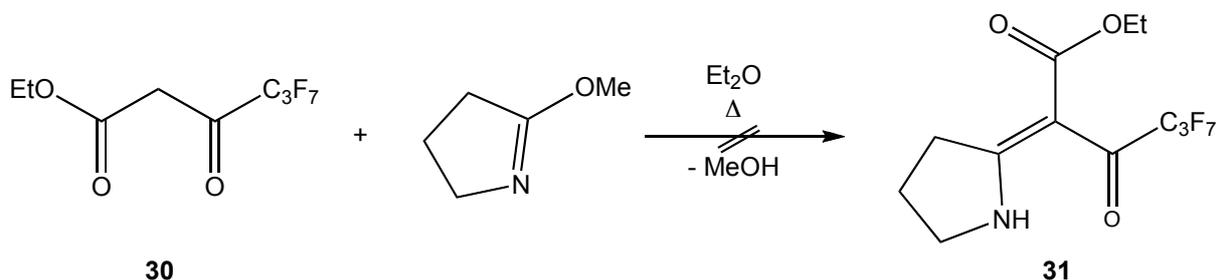
IR (KBr)

2991 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 1675 ($\nu(\text{C=O})$, s), 1472, 1429, 1368 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1229 ($\nu(\text{C-F})$, vs)

MS (EI)

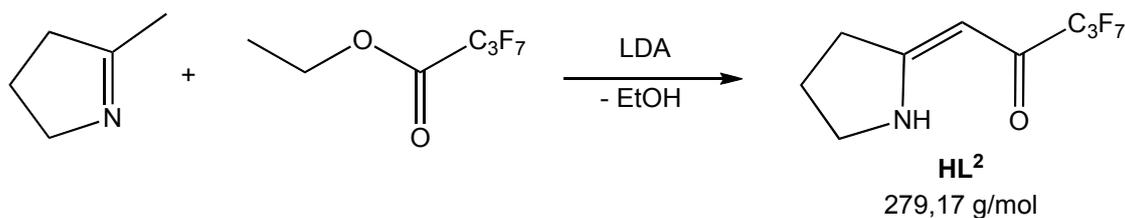
m/z 284 ($[\text{M}]^{++}$, 2 %), 239 ($[\text{M-OC}_2\text{H}_5]^+$, 8), 150 (17), 115 ($[\text{M-C}_3\text{F}_7]^+$, 19), 87 ($[\text{M-COC}_3\text{F}_7]^+$, 27), 73 ($[\text{M-CH}_2\text{COC}_3\text{F}_7]^+$, 19), 69 ($[\text{CF}_3]^+$, 54), 43 (100)

6.4.1.3. *E*-Ethyl-4,4,5,5,6,6,6-heptafluor-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-yliden)hexansäureester (31) ^[59]



In einem 50mL-Einhalskolben werden 1,83 g (6,44 mmol) **30** mit 0,64 g (6,4 mmol) 3,4-Dihydro-5-methoxy-2H-pyrrol vermischt und stengelassen. Im Laufe der Zeit färbt sich hellgelbe Lösung orange, es zeigt sich jedoch keine Umsetzung im ^1H -NMR-Spektrum. Auch nach Lösen des Gemischs in 20 mL Diethylether und Erhitzen unter Rückfluss für mehrere Tage ist keine Umsetzung zu erkennen.

6.4.1.4. **Z-3,3,4,4,5,5,5-heptafluor-1-(pyrrolidin-2-yliden)pentan-2-on (HL²)** ^[94]



In einen 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Tropftrichter und Stopfen werden bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre 100 mL abs. Tetrahydrofuran gegeben und mit 33 mL (0,050 mol) Lithiumdiisopropylamid-Tetrahydrofuran-Komplex sowie 2,08 g (0,0250 mol) 2-Methyl-1-pyrrolin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 10 °C im Dioxan/Stickstoff-Bad 40 min gerührt. Anschließend fügt man bei –80 °C im Aceton/Stickstoff-Bad 10,82 mL (0,06250 mol) Ethylheptafluorbutyrat hinzu. Dabei färbt sich die orangefarbene Lösung rot. Bei –30 °C wird die Reaktionslösung mehrere Stunden gerührt. Am nächsten Tag wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die wässrige Phase abgetrennt und drei Mal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten etherischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der dabei entstehende Feststoff wird in wenig Toluol aufgenommen und bei –30 °C im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Die resultierenden Kristalle werden in verdünnter Salzsäure (pH = 4) gerührt. Nach Sublimation erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 4,12 g (14,8 mmol) eines weißen Feststoffs, entsprechend 60 %

löslich in Chloroform, Diethylether, Toluol, thf

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃)

2,10 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,78 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 3,72 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 5,50 (s, 1H, C=CH); 10,28 (bs, 1H, NH)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃)

21,2 (CH₂CH₂CH₂N); 33,8 (CH₂CH₂CH₂N); 49,0 (CH₂CH₂CH₂N); 85,8 (C=CH); 109,3 (tsept, ¹J_{FC} = 265, ²J_{FC} = 38 Hz, CF₂CF₂CF₃); 110,2 (tt, ¹J_{FC} = 264, ²J_{FC} = 31 Hz,

CF₂CF₂CF₃); 118,3 (qt, ¹J_{FC} = 288, ²J_{FC} = 34 Hz, CF₂CF₂CF₃); 173,5 (C=CH); 177,0 (t, ²J_{FC} = 24 Hz, CO)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

¹⁹F-NMR (471 MHz in CDCl₃)

-81,2 (t, CF₂CF₂CF₃); -121,3 (t, CF₂CF₂CF₃); -127,5 (t, CF₂CF₂CF₃)

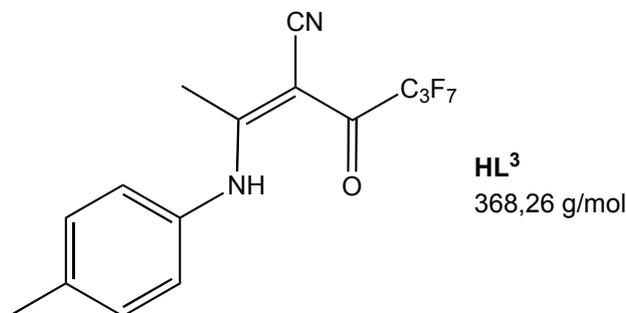
IR (KBr)

3281 (ν(N-H), m), 1625 (ν(C=O), s), 1565 (δ(N-H), s), 1461 (δ(C-H) aliphatisch, w), 1235, 1214 (ν(C-F), vs), 823 (δ(C-H) olefinisch, m)

MS (EI)

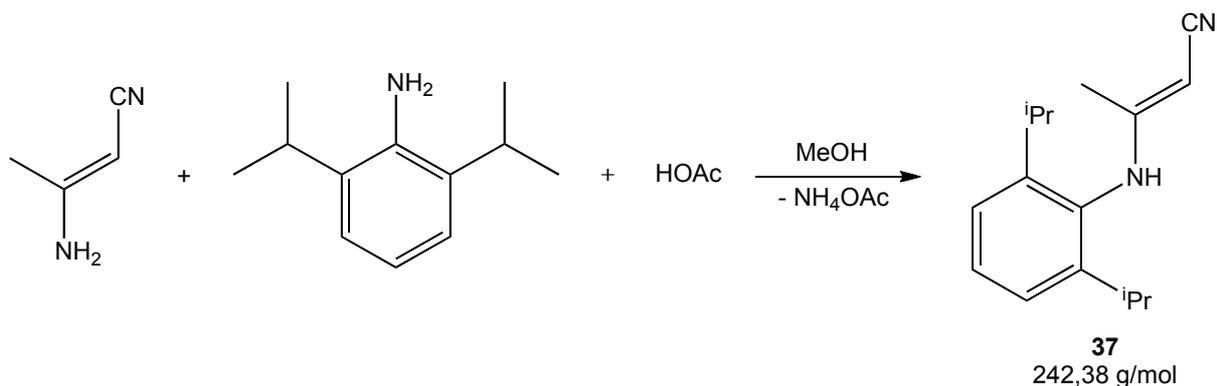
m/z 279 ([M]⁺, 40), 260 ([M-F]⁺, 5), 110 ([M-C₃F₇]⁺, 100)

6.4.1.5. Z-4,4,5,5,6,6,6-Heptafluor-3-oxo-2-(1-p-tolylaminoethyliden)-hexanonitril (HL³)



Synthese und spektroskopische Daten s. [58, 59]

6.4.1.6. *E/Z*-3-(2,6-Diisopropylphenylamino)but-2-enitril (**37**)^[59]



In einem 250mL-Einhalskolben werden 8,88 g (50,0 mmol) 2,6-Diisopropylanilin vorgelegt und in 50 mL Methanol p.a. gelöst. Dazu werden 3,00 g (50,0 mmol) konzentrierte Essigsäure gegeben und das Reaktionsgemisch gerührt. 4,20 g (50,0 mmol) 3-Aminocrotonsäurenitril werden in 80 mL Methanol p.a. gerührt und der ungelöste Feststoff nach 1,5 h abfiltriert. Anschließend wird die klare orangefarbene Lösung zu dem protonierten Anilin hinzugefügt. Nach 5 Tagen Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene orangefarbene Feststoff in vollentsalztem Wasser gerührt. Einen Tag später wird der Feststoff abfiltriert, mit Diethylether versetzt und gerührt. Dabei fällt das Produkt als feiner, hellbeigefarbener Feststoff aus. Aus der Etherlösung kristallisiert weiteres Produkt als farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 5,64 g (23,3 mmol) farblose Kristalle oder feiner, hellbeigefarbener Feststoff, entsprechend 47 %

¹H-NMR (500 MHz in CDCl₃)

1,15 (d, 6H, CH₃^{iPr}); 1,21 (d, 6H, CH₃^{iPr}); 2,32 (s, 3H, CH₃); 2,98 (sept, 2H, CH^{iPr}); 3,48 (s, 1H, C=C-H); 5,44 (s, 1H, NH); 7,19 (d, 2H, m-CH aromatisch); 7,32 (t, 1H, p-CH aromatisch)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3)

20,0 (CH_3); 23,5 und 24,8 (CH_3 ^iPr); 28,6 (CH ^iPr); 64,1 ($\text{C}=\text{CH}$); 121,8 (CN); 124,3 ($m\text{-CH}$ aromatisch); 129,2 ($p\text{-CH}$ aromatisch); 132,3 ($i\text{-C}$ aromatisch); 147,0 ($o\text{-C}$ aromatisch); 160,9 ($\text{C}=\text{CH}$)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

IR (KBr)

3290 ($\nu(\text{N-H})$, vs); 3071 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w); 2964, 2929, 2869 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m); 2189 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, vs), 1603 ($\nu(\text{C}=\text{C})$ aliphatisch, s); 1507 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, vs); 1442, 1428, 1382 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 732 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

MS (EI)

m/z 242 ($[\text{M}]^{+}$, 3), 202 ($[\text{M-CN-CH}_2]^{+}$, 100), 187 ($[\text{M-CN-CH}_2\text{-CH}_3]^{+}$, 27), 172 ($[\text{M-CN-CH}_2\text{-2CH}_3]^{+}$, 16), 157 ($[\text{M-CN-CH}_2\text{-3CH}_3]^{+}$, 23), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^{+}$, 19), 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^{+}$, 16), 43 (^iPr : $[\text{C}_3\text{H}_7]^{+}$, 47)

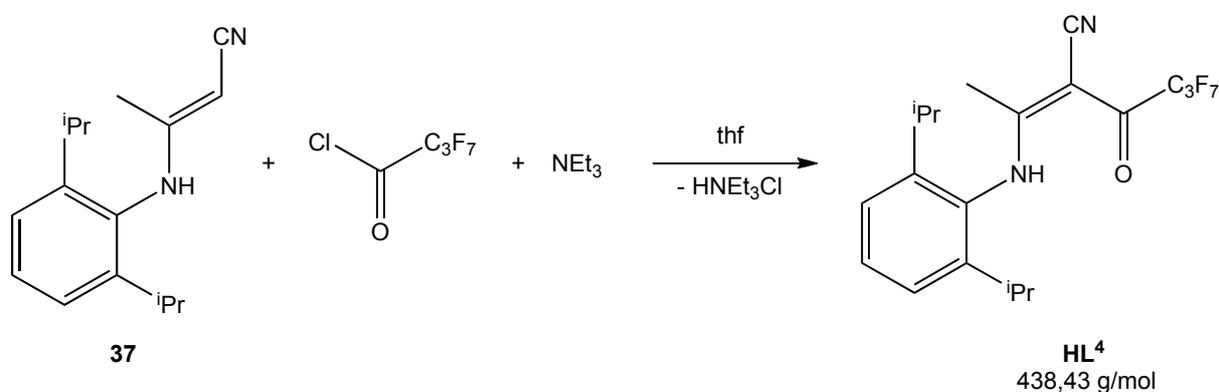
Elementaranalyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (242,38 g/mol)

berechnet: C 79,28 %; H 9,17 %; N 11,56 %

gefunden: C 79,4 %; H 9,0 %; N 11,7 %

6.4.1.7. Z-4,4,5,5,6,6,6-Heptafluor-3-oxo-2-[1-(2,6-diisopropylphenylamino)-ethyliden]-hexannitril (HL^4)



In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Tropftrichter und Stopfen werden 3,64 g (15,0 mmol) **37** unter Stickstoffatmosphäre in 50 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 2,1 mL (15 mmol) Triethylamin versetzt. 2,5 mL (17 mmol) Heptafluorbuttersäurechlorid werden in 20 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und langsam zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch orangegelb färbt. Es wird über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Toluol aufgenommen, dreimal mit 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Toluols am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält farblose, leicht gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 1,87 g (4,27 mmol) farbloser, leicht gelblicher Kristalle, entsprechend 28 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

1,12 (d, 6H, CH_3 ^iPr); 1,20 (d, 6H, CH_3 ^iPr); 2,13 (s, 3H, CH_3); 2,70 (sept, 2H, CH ^iPr); 7,20 (mult, 2H, m- CH aromatisch); 7,38 (mult, 1H, p- CH aromatisch); 12,90 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3)

19,4 (CH_3); 22,8 und 24,4 (CH_3 ^iPr); 29,1 (CH ^iPr); 81,6 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 109,0 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 110,0 (tt, $^1J_{\text{FC}} = 268$, $^2J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 116,1 (CN); 117,8 (qt, $^1J_{\text{FC}} = 289$, $^2J_{\text{FC}} = 34$ Hz, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 124,7 (m- CH aromatisch); 130,5 (p- CH aromatisch); 131,0 (i- C aromatisch), 144,8 (o- C aromatisch); 176,3 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 179,6 (t, $^2J_{\text{FC}} = 24$ Hz, CO)

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz in CDCl_3)

-80,85 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -117,04 (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -126,47 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

3198 ($\nu(\text{N-H})$, w); 3069 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w); 2967, 2929, 2871 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch); 2218 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, s); 1613 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, s); 1577 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, s); 1465 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m); 1231, 1213, 1187 ($\nu(\text{C-F})$, vs); 725 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch)

MS (EI)

m/z 438 ($[M]^+$, 12), 423 ($[M-CH_3]^+$, 4), 202 ($[M-CH_2-CN-CO-C_3F_7]^+$, 100), 187 ($[M-CH_3-CH_2-CN-CO-C_3F_7]^+$, 7)

6.4.2 Synthese der *P*-Liganden

6.4.2.1. n-Butyldiphenylphosphan $P(n-Bu)Ph_2$ ^[112, 113]

In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Septum und Stopfen werden unter Schutzgasatmosphäre 100 mL abs. Diethylether vorgelegt und mit 3,7 mL (0,020 mol) Chlordiphenylphosphan versetzt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 13,8 mL n-Butyllithium (1,6 M-Lösung in Hexan) zügig über das Septum zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei RT über Nacht gerührt, wobei sie sich grünlich-gelb verfärbt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wird mit 100 mL halbkonzentriertem Ammoniak hydrolysiert und die Phasen voneinander getrennt. Die etherische Phase wird dreimal mit Wasser extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, dabei erhält man das Produkt als niedrigviskose, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 4,61 g (0,0191 mol) einer farblosen Flüssigkeit, entsprechend 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

0,89 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,44 (mult, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,06 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,28 (mult, 6H, m,p-**CH** Ph); 7,43 (mult, 4H, o-**CH** Ph)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

0,77 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,32 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,41 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,95 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,10 (mult, 6H, m,p-**CH** Ph); 7,43 (mult, 4H, o-**CH** Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3)

-14,8

6.4.2.2. Di-n-butylphenylphosphan $P(n-Bu)_2Ph$ ^[112, 113]

$P(n-Bu)_2Ph$ wird genauso wie $P(n-Bu)Ph_2$ synthetisiert und aufgearbeitet, ausgehend von 3,58 g (20,0 mmol) Dichlorphenylphosphan anstelle des Chlordiphenylphosphans und 26,3 mL n-Butyllithium.

1H -NMR (200 MHz in $CDCl_3$)

0,88 (t, 6H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$); 1,37 (mult, 8H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$); 1,69 (mult, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$); 7,35 (mult, 3H, m,p-CH Ph); 7,72 (mult, 2H, o-CH Ph)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz in $CDCl_3$)

-23,1

6.4.2.3. Cyclohexyldiphenylphosphan $PCyPh_2$

In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 0,56 g (23 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Nach dreimaligem Sekurieren fügt man 30 mL abs. Tetrahydrofuran sowie 3,75 g (23,0 mmol) Bromcyclohexan hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluss. Dabei färbt sich die Reaktionslösung schnell braun und wird trüb. In einem weiteren sekurierten 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Stopfen und Rückflusskühler löst man 3,05 mL (17,0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 15 mL abs. Tetrahydrofuran. Nach dem Auflösen des Magnesiums ist die Umsetzung des GRIGNARD-Reagenzes vollständig. Nach kurzem Abkühlen wird das GRIGNARD-Reagenz mit Hilfe einer Spritze im Stickstoffgegenstrom in den Kolben mit dem Chlordiphenylphosphan überführt, ein Überdruckventil angeschlossen und das Gemisch über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 22 mL entgastem bidestilliertem Wasser hydrolysiert, dann unter inerten Bedingungen dreimal mit 50 mL abs. Diethylether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum mit einer externen Kühlfalle entfernt und der verbleibende weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,90 g (14,5 mmol) eines weißen Feststoffs, entsprechend 86 %

4,40 g (16,4 mmol) eines weißen Feststoffs, entsprechend 96 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

1,16 (mult, 6H, C_3H_2 und C_4H_2 Cy), 1,60 (mult, 4H, C_2H_2 Cy), 2,15 (mult, 1H, P-C1H),
7,08 (mult, 6H, m,p-CH Ph), 7,55 (mult, 4H, o-CH Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

-2,6

6.4.2.4. Tri-(o-tolyl)phosphan $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ ^[107, 111]

In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0,73 g (30 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt, die Apparatur dreimal sekuriert und das Magnesium in 50 mL abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu tropft man 5,13 g (30,0 mmol) 2-Bromtoluol in 50 mL abs. Tetrahydrofuran und erhitzt unter Rückfluss, bis das Magnesium gelöst ist. Dabei färbt sich die Lösung braun. Anschließend werden 1,37 g (10,0 mmol) Phosphortrichlorid in 10 mL abs. Tetrahydrofuran langsam zuge-
tropft, eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt und danach drei Tage gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 mL entgastem bidestilliertem Wasser hydrolysiert, abfiltriert und unter inerten Bedingungen zweimal mit 50 mL abs. Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird in einem Schlenkkolben über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine externe Kühlfalle im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,42 g (7,95 mmol) eines weißen Feststoffs, entsprechend 80 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

2,41 (s, 9H, CH_3), 6,89 (mult, 3H, CH Tol), 7,03 (mult, 9H, CH Tol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

-28,3

MS (EI)

m/z 304 ($[\text{M}]^{+}$, 44 %), 303 ($[\text{M-H}]^{+}$, 16), 289 ($[\text{M-CH}_3]^{+}$, 100), 215 ($[\text{M-C}_7\text{H}_5]^{+}$, 34), 196 ($[\text{M-C}_8\text{H}_{12}]^{+}$, 37), 165 (53), 121 (20), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^{+}$, 71), 65 (48)

6.4.2.5. Trimesitylphosphan PMes_3 ^[107, 111]

In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0,73 g (30 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und nach dreimaligem Sekurieren der Apparatur in 50 mL abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Im Tropftrichter werden 5,98 g (30,0 mmol) 2-Brommesitylen in 20 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und langsam zuge-
tropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss erhitzt, bis das Magnesium vollständig in Lösung gegangen ist. Dabei nimmt die Lösung eine braune Farbe an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 1,37 g (10,0 mmol) Phosphortrichlorid in 30 mL abs. Tetrahydrofuran langsam zugetropft, wobei die Lösung sich grüngelb färbt, und über Nacht gerührt. Unter Eiskühlung und Rühren wird die Reaktionslösung auf 1 M Schwefelsäure gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 80 mL Diethylether extrahiert, die vereinten organischen Phasen dreimal mit 80 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit 80 mL entionisiertem Wasser und zweimal mit 80 mL gesättigter Kochsalzlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Ethanol oder Aceton erhält man weiße Kristalle.

Ausbeute: 1,05 g (3,74 mmol) weißer Kristalle, entsprechend 37 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

2,08 (s, 9H, p- CH_3), 2,24 (s, 18H, o- CH_3), 6,71 (s, 6H, CH Mes)

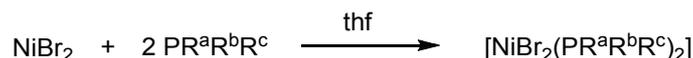
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

-35,0

6.5 Komplexsynthese

6.5.1 Synthese der VENANZI-artigen Komplexe $[\text{NiBr}_2(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$

6.5.1.1. Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{NiBr}_2(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$

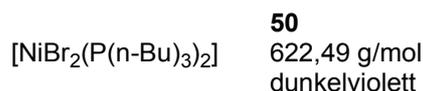


für *P*-Liganden $\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}$ mit kleinerem Ligandenkegelwinkel ($\Theta \leq \Theta(\text{PPh}_3) = 145^\circ$) und höherer Basizität ($\nu \leq \nu(\text{PPh}_3) = 2068,9 \text{ cm}^{-1}$) als Triphenylphosphan

In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 1,64 g (7,50 mmol) wasserfreies Nickeldibromid vorgelegt, die Apparatur sekuriert und 70 mL abs. Tetrahydrofuran hinzugefügt. Dazu gibt man 15 mmol des gewünschten *P*-Liganden. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei lässt sich die Umsetzung zum Komplex an der Änderung der Farbe der Suspension erkennen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum mit einer externen Kühlfalle entfernt und der Feststoff im HV getrocknet.

Der Feststoff kann ohne weitere Aufarbeitung direkt für die Reaktion mit dem GRIGNARD-Reagenz eingesetzt werden. Möglich ist auch die Herstellung *in situ* ohne Isolieren des Feststoffs mit direkter Umsetzung nach dem Erhitzen unter Rückfluss.

6.5.1.2. Dibromobis(tri-*n*-butylphosphan)nickel(II) (50)



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

0,95 (t, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,50 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,66 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,90 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

IR (KBr)

2958, 2927, 2869 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1463, 1412, 1378 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 800 ($\nu(\text{P-C})$, vs)

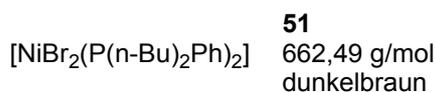
MS (ESI)

m/z 543 ($[\text{M-Br}]^+$, 6 %), 340 ($[\text{M-Br-P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 2), 283 ($[\text{M-C}_{16}\text{H}_{36}\text{PBr}]^+$, 13), 227 ($[\text{M-C}_{20}\text{H}_{45}\text{PBr}]^+$, 4), 203 ($[\text{HP}(\text{n-Bu})_3]^+$, 100), 147 ($[\text{M-C}_{20}\text{H}_{45}\text{PBr}_2]^+$, 13)

MS (EI)

m/z 283 ($[\text{Br-P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 11), 281 ($[\text{Br-P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 11), 202 ($[\text{P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 7), 173 ($[\text{M-C}_{14}\text{H}_{32}\text{PBr}_2]^+$, 18), 131 (13), 118 (20), 104 (23), 89 ($[\text{HP}(\text{n-Bu})]^+$, 16), 76 ($[\text{PC}_3\text{H}_9]^+$, 100), 62 ($[\text{PC}_2\text{H}_7]^+$, 59), 61 ($[\text{PC}_2\text{H}_6]^+$, 46), 57 ($[\text{n-Bu}]^+$, 11)

6.5.1.3. Dibromobis(di-n-butylphenylphosphan)nickel(II) (51)



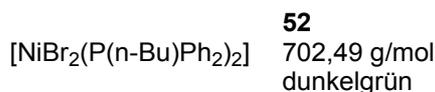
IR (KBr)

3073, 3056, 3005 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2956, 2927, 2867 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, vs), 1461, 1434, 1401, 1374 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1092 ($\nu(\text{P-C})$, s), 739, 711 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

MS (EI)

m/z 222 ($[\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]^+$, 22), 193 (21), 166 ($[\text{HP}(\text{n-Bu})\text{Ph}]^+$, 16), 138 ($[\text{PC}_2\text{H}_6\text{Ph}]^+$, 100), 109 ($[\text{HPPH}]^+$, 63), 91 (34), 77 ($[\text{Ph}]^+$, 6), 57 ($[\text{n-Bu}]^+$, 5)

6.5.1.4. Dibromobis(n-butylphenylphosphan)nickel(II) (52)



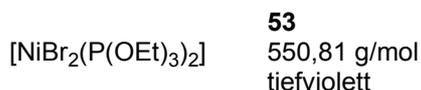
IR (KBr)

3072, 3048 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2959, 2922, 2872, 2854 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1463, 1433, 1408, 1380 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1098 ($\nu(\text{P-C})$, m), 744, 720 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, s)

MS (EI)

m/z 242 ($[\text{P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]^+$, 33), 200 ($[\text{PCH}_3\text{Ph}_2]^+$, 39), 199 ($[\text{PCH}_2\text{Ph}_2]^+$, 91), 185 ($[\text{PPh}_2]^+$, 15), 183 ($[\text{M-C}_{20}\text{H}_{30}\text{PBr}_2\text{Ni}]^+$, 100), 152 (17), 121 (22), 109 (40), 108 ($[\text{PPh}]^+$, 54), 107 (46), 77 ($[\text{Ph}]^+$, 19), 57 ($[\text{n-Bu}]^+$, 8)

6.5.1.5. Dibromobis(triethylphosphit)nickel(II) (53)



In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 4,38 g (20,0 mmol) wasserfreies Nickeldibromid vorgelegt und sekuriert. Dazu gibt man 6,64 g (40,0 mmol) Triethylphosphit, wobei sich die Suspension sofort rotviolett färbt. Das Reaktionsgemisch wird in 50 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum mit einer externen Kühlfalle entfernt und der tiefviolette Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,63 g (17,5 mmol) eines tiefvioletten Feststoffs, entsprechend 87 %

löslich in Tetrahydrofuran, Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

1,43 (mult, 18H, CH_3); 4,36 (mult, 12H, CH_2)

IR (KBr)

2983, 2931, 2906 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1477, 1442, 1392 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1025, 783 ($\nu(\text{P-O-C})$, vs)

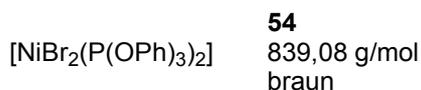
MS (EI)

zeigt nur $\text{P}(\text{OEt})_3$

MS (MALDI)

m/z 507, 509, 511 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{HO}]^+$, Isotopenmuster von ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{79}Br und ^{81}Br deutlich zu erkennen), 391 ($[\text{M}-\text{Br}_2]^+$)

6.5.1.6. Dibromobis(triphenylphosphit)nickel(II) (54)



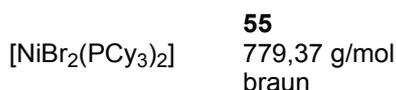
In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 2,19 g (10,0 mmol) wasserfreies Nickeldibromid vorgelegt, in abs. Ethanol suspendiert und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis das Salz gelöst ist. Dazu gibt man 7,44 g (24,0 mmol) Triphenylphosphit und erhitzt 30 min unter Rückfluss. Nach etwa 15 min hat sich die Lösung dunkelbraun gefärbt. Das nicht umgesetzte Nickeldibromid wird abzentrifugiert und das Lösungsmittel mittels einer externen Kühlfalle im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als einen feuchten braunen gelartigen Feststoff, der noch überschüssiges Triphenylphosphit enthält.

In einem analog durchgeführten Versuch mit thf als Lösungsmittel wurde die Reaktionslösung stengelassen. Nach einigen Wochen fanden sich in dem ungelösten Nickeldibromid wenige dunkelrotbraune Kristalle, von denen ein IR-Spektrum aufgenommen wurde. Die Banden deuten auf koordiniertes Triphenylphosphit und damit $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$ **54** hin.

IR (KBr-Platten, Paraffinöl)

1619 ($\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch, w), 1237 ($\nu(\text{C}-\text{O})$, w), 873 ($\nu(\text{P}-\text{O})$, m), 724 ($\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatisch, w)

6.5.1.7. Dibromobis(tricyclohexylphosphan)nickel(II) (55) ^[128]



In einem 50mL-Schlenkkolben werden 1,75 g (8,00 mmol) wasserfreies Nickeldibromid vorgelegt und der Kolben sekuriert. Das NiBr_2 wird in 30 mL abs. Ethanol suspendiert und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis es vollständig gelöst ist. Dabei entsteht eine gelbgrüne Lösung. In einem 250mL-Dreihalskolben mit Stopfen, Gashahn und Rückflusskühler werden 4,70 g (16,8 mmol) Tricyclohexylphosphan vorgelegt (Vorsicht – oxidationsempfindlich!) und nach Sekurieren in abs. Ethanol gelöst. Wenn nötig, wird unter Rückfluss erhitzt, bis die farblose Lösung klar ist. Anschließend wird die Nickelbromid-Lösung mit Hilfe einer Spritze in den Dreihalskolben überführt und das Reaktionsgemisch 45 min unter Rückfluss erhitzt. Bei Zugabe des Nickelbromids färbt sich die Lösung dunkelgrün, beim Erhitzen wird sie braun. Der braune Niederschlag wird abzentrifugiert und einige Zeit in 30 mL abs. Diethylether gerührt. Nach erneutem Abzentrifugieren wird die überstehende Lösung entfernt und der braune Feststoff im HV getrocknet.

löslich in Toluol, Benzol, thf mit grüner Farbe

IR (KBr)

2925, 2845 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, vs), 1442 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 731 ($\nu(\text{P-C})$, m)

MS (ESI in thf)

m/z 668, 669, 670, 671 ($[\text{M-C}_8\text{H}_{14}]^+$, größtes Signal 21 %, Isotopenmuster von ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{79}Br und ^{81}Br deutlich zu erkennen), 500, 502 ($[\text{M-C}_6\text{H}_{15}\text{PBr}_2]^+$, größtes Signal 100 %, Isotopenmuster von ^{58}Ni und ^{60}Ni deutlich zu erkennen)

MS (MALDI)

m/z 505, 507 ($[\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{PBr}_2]^+$, Isotopenmuster von ^{58}Ni und ^{60}Ni), 281 ($[\text{HPCy}_3]^+$)

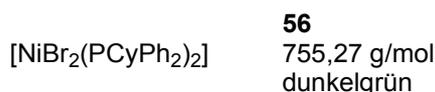
Elementaranalyse

$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Ni}$ (779,37 g/mol)

berechnet: C 55,48 %; H 8,55 %

gefunden: C 55,6 %; H 8,6 %

6.5.1.8. Dibromobis(cyclohexyldiphenylphosphan)nickel(II) (56) ^[128]



In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 1,10 g (5,00 mmol) wasserfreies Nickeldibromid vorgelegt und nach Sekurieren in 100 mL abs. Ethanol (oder Tetrahydrofuran) durch Erhitzen unter Rückfluss gelöst. In einem 100mL-Schlenkkolben werden 2,72 g (10,1 mmol) Cyclohexyldiphenylphosphan unter Stickstoffatmosphäre in 80 mL abs. Ethanol (oder Tetrahydrofuran) gelöst. Diese Lösung wird mit Hilfe einer Spritze in den Dreihalskolben überführt, wobei die Reaktionslösung sich dunkelgrün färbt. Das Gemisch wird 40 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der Komplex *in situ* mit dem GRIGNARD-Reagenz umgesetzt (s. dort).

IR (KBr)

3052 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2926, 2851 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, vs), 1436, 1384 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1096 ($\nu(\text{P-C})$, m), 737, 723 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, s)

6.5.2 Synthese von $[\text{NiBrAryl}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$

6.5.2.1. Bromo(o,p-xylyl)bis(triphenylphosphan)nickel(II)

$[\text{NiBr}(\text{o,p-Xylyl})(\text{PPh}_3)_2]$ wurde nach KLEIN^[129] hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

1,92 (s, 3H, p- CH_3 Xyl); 2,02 (s, 3H, o- CH_3 Xyl); 5,80 (s, 1H, m- CH Xyl zwischen den Methylgruppen); 6,12 (d, 1H, m- CH Xyl); 6,87 (d, 1H, o- CH Xyl), 7,22 (m, 18H, CH PPh_3); 7,53 (m, 12H, CH PPh_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3)

22,5

6.5.2.2. Bromo(o,o-xylyl)bis(triphenylphosphan)nickel(II)

[NiBr(o,o-Xylyl)(PPh₃)₂] wurde nach KLEIN^[129] hergestellt.

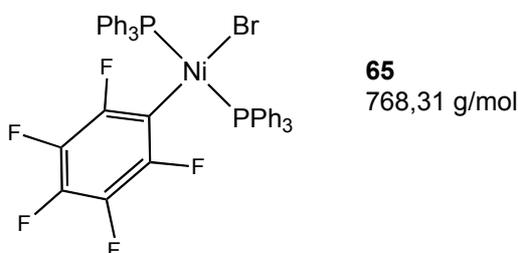
¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃)

2,48 (s, 6H, CH₃); 5,96 (d, 2H, m-CH Xyl); 6,28 (t, 1H, p-CH Xyl); 7,28 (m, 15H, CH PPh₃); 7,55 (m, 13H, CH PPh₃); 7,75 (m, 2H, CH PPh₃)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃)

21,5

6.5.2.3. Bromopentafluorphenylbis(triphenylphosphan)nickel(II) (65)



In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Rückschlagventil werden 2,19 g (10,0 mmol) wasserfreies Nickeldibromid und 5,24 g (20,0 mmol) Triphenylphosphan vorgelegt und nach Sekurieren in 45 mL abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Das Gemisch wird gerührt und 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Stopfen und Rückflusskühler mit Rückschlagventil werden 0,30 g (13 mmol) Magnesiumspäne unter Schutzgasatmosphäre in 30 mL abs. Diethylether suspendiert und mit 3,67 g (12,5 mmol) Iodpentafluorbenzol versetzt. Dabei tritt sofort eine braune Färbung auf, das Gemisch wird unter Rückfluss erhitzt, bis das Magnesium gelöst ist. Nach Abkühlen beider Reaktionslösungen auf Raumtemperatur wird die GRIGNARD-Lösung in den Tropftrichter überführt und unter Eiskühlung langsam zu der Nickelkomplex-Lösung getropft. Dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Es wird weitere 30 min unter Eiskühlung gerührt, dann über Nacht bei RT. Am nächsten Tag wird der braune Niederschlag abfiltriert und drei Tage in Methanol gerührt. Nach Abfiltrieren erhält man einen gelben

Feststoff, der sich jedoch auch durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht aufreinigen lässt.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

7,31 (mult, 18H, CH PPh_3); 7,71 (mult, 12H, CH PPh_3)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

6,98 (mult, 18H, CH PPh_3); 7,91 (mult, 12H, CH PPh_3)

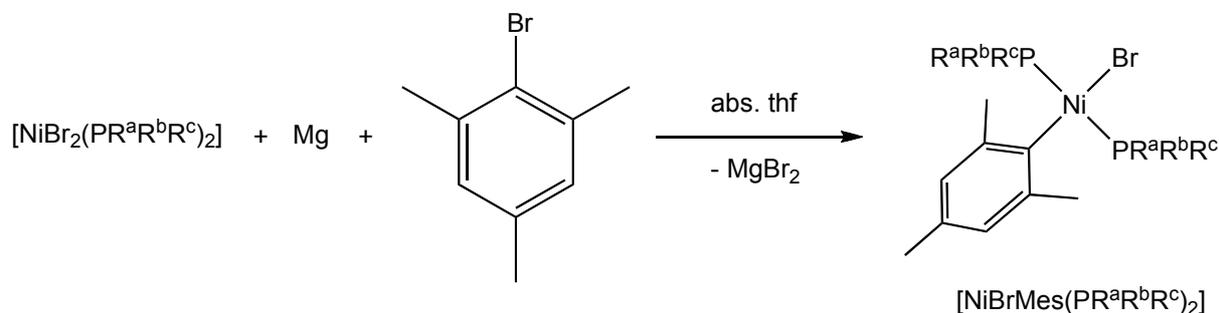
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3)

24,2

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

24,6

6.5.2.4. Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ ^[129]

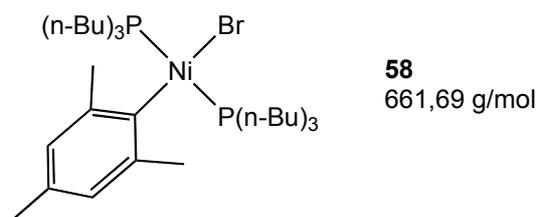


In einem 100mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Rückflusskühler und Stopfen werden 0,24 g (10 mmol) Magnesium vorgelegt, sekuriert und in 20 mL abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu gibt man 1,99 g (10,0 mmol) 2-Brommesitylen und erhitzt solange unter Rückfluss, bis das Magnesium vollständig umgesetzt ist. Man erhält eine braune, trübe Lösung.

Diese Lösung wird nach Abkühlen zu der des jeweiligen VENANZI-artigen Komplexes (10 mmol), der entweder *in situ* hergestellt oder für die Umsetzung in abs. Tetrahydrofuran gelöst wurde, in einen 250mL-Schlenkkolben gegeben und über Nacht gerührt. Die

Umsetzung zu $[\text{NiBrMes}(\text{PR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}})_2]$ ist an der in den meisten Fällen erfolgenden Farbänderung zu gelb-orange zu erkennen und kann mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das Lösungsmittel wird mittels einer externen Kühlfalle im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in abs. Methanol gerührt, anschließend abfiltriert und im HV getrocknet. In der Regel erhält man einen gelborangefarbenen Feststoff.

6.5.2.5. Bromomesitylbis(tri-n-butylphosphan)nickel(II) (**58**)



Da der Komplex **58** gut löslich in Methanol ist und daher nicht abfiltriert werden kann, wurde das Methanol im Hochvakuum mit einer sekundären Kühlfalle entfernt und der Rückstand mit reichlich Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff im HV getrocknet.

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3)

0,81 (t, 18H, CH_3 Bu); 1,20-1,40 (m, 36H, CH_2 Bu); 2,10 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,82 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,41 (s, 2H, CH Mes)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3)

2,6

IR (KBr)

2956, 2927, 2869 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, vs), 1463, 1377, 1341, 1300 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 796 ($\nu(\text{P-C})$, m)

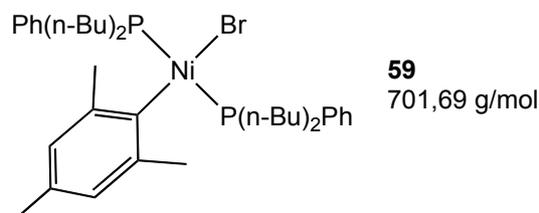
MS (EI)

m/z 322 (35), 321 ($[\text{Mes-P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 100), 202 ($[\text{P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 13), 173 (20), 119 ($[\text{Mes}]^+$, 11), 104 (28), 89 ($[\text{HP}(\text{n-Bu})]^+$, 14), 76 (88), 57 ($[\text{n-Bu}]^+$, 10)

MS (MALDI)

m/z 490 ([M-C₁₂H₂₇]⁺), 485 ([M-Mes-(n-Bu)]⁺), 321 ([Mes-P(n-Bu)₃]⁺, 100 %)

6.5.2.6. Bromomesitylbis(di-n-butylphenylphosphan)nickel(II) (**59**)



Da der Komplex **59** gut löslich in Methanol ist und daher nicht abfiltriert werden kann, wurde das Methanol im Hochvakuum mit einer sekundären Kühlfalle entfernt und der Rückstand mit reichlich Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff im HV getrocknet.

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃)

0,79 (t, 12H, CH₃ Bu); 1,24-1,49 (m, 24H, CH₂ Bu); 2,08 (s, 3H, p-CH₃ Mes); 2,46 (s, 6H, o-CH₃ Mes); 6,29 (s, 2H, CH Mes); 7,22 (m, 6H, CH Ph); 7,32 (m, 4H, CH Ph)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃)

5,7

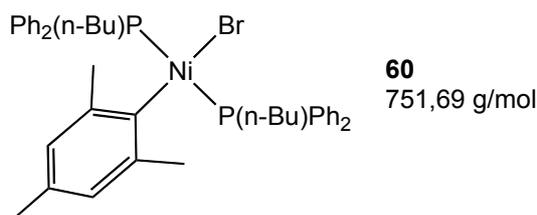
IR (KBr)

3077, 3054 (ν(C-H) aromatisch, w), 2956, 2928, 2870 (ν(C-H) aliphatisch, vs), 1461, 1434, 1379, 1342, 1303 (δ(C-H) aliphatisch, s), 799 (ν(P-C), w), 740, 711 (δ(C-H) aromatisch, vs)

MS (MALDI)

m/z 701 ([M]⁺), 621 ([M-Br]⁺), 566 ([M-(n-Bu)-Ph]⁺), 510 ([M-2(n-Bu)-Ph]⁺), 490 ([M-(n-Bu)-2Ph]⁺), 431 ([M-Br-2(n-Bu)-Ph]⁺), 400 ([M-Br-P(n-Bu)₂Ph]⁺), 341 ([Mes-P(n-Bu)₂Ph]⁺, 100 %)

6.5.2.7. Bromomesitylbis(n-butyldiphenylphosphan)nickel(II) (60)



Da der Komplex **60** gut löslich in Methanol ist und daher nicht abfiltriert werden kann, wurde das Methanol im Hochvakuum mit einer sekundären Kühlfalle entfernt und der Rückstand mit reichlich Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff im HV getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3)

0,68 (t, 6H, CH_3 Bu); 0,88-1,12 (m, 12H, CH_2 Bu); 1,98 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,48 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,09 (s, 2H, CH Mes); 7,21 (m, 12H, CH Ph); 7,55 (m, 8H, CH Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3)

14,1

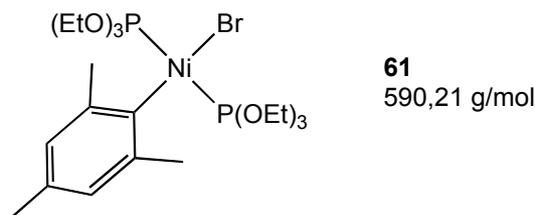
IR (KBr)

3051, 3003 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2955, 2928, 2869 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1459, 1433, 1376, 1307 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 800 ($\nu(\text{P-C})$, w), 742, 713 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, vs)

MS (MALDI)

m/z 461 ($[\text{M-P(n-Bu)Ph}_2]^+$), 361 ($[\text{Mes-P(n-Bu)Ph}_2]^+$, 100 %), 340 ($[\text{M-Mes-P(n-Bu)Ph}_2]^+$)

6.5.2.8. Bromomesitylbis(triethylphosphit)nickel(II) (61)



In einem 250mL-Schlenkkolben werden 5,51 g (10,0 mmol) **53** in 20 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und die GRIGNARD-Lösung (s. o.) in diesen Kolben überführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch grünbraun und trüb. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Hochvakuum mit Hilfe einer externen Kühlfalle entfernt und der erhaltene gelbgrüne Feststoff mit 50 mL abs. Methanol hydrolysiert. Der Komplex ist gut löslich in Methanol. Ungelöster Feststoff wird abzentrifugiert und das Lösungsmittel wieder im Hochvakuum entfernt. Um das bei der Reaktion entstandene Magnesiumbromid zu entfernen, wird der gelbe Feststoff in 100 mL abs. Toluol gelöst, der unlösliche Rückstand abfiltriert und das Toluol unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert und die Lösung zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Man erhält gelborangefarbene, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 3,65 g (6,18 mmol) gelber Kristalle, entsprechend 62 %

löslich in Tetrahydrofuran, Methanol, Toluol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

1,03 (t, 18H, OCH_2CH_3); 2,27 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 3,11 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 4,04 (mult, diastereotop, 12H, OCH_2CH_3); 6,69 (s, 2H, CH Mes)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

16,7 (OCH_2CH_3); 21,1 (p- CH_3 Mes); 26,2 (o- CH_3 Mes); 62,1 (OCH_2CH_3); 126,6 (CH Mes); 132,6 (p-C Mes); 143,5 (o-C Mes)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

111,2

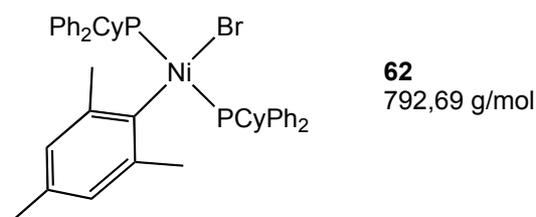
IR (KBr)

2980, 2929, 2901 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1475, 1442, 1388 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 1031, 780, 740 ($\nu(\text{P-O-C})$, vs)

MS (ESI in MeOH/HCOOH)

m/z 285 ($[\text{Mes-P}(\text{OEt})_3]^+$, 6 %), 214 (23), 201 (100), 183 (47), 166 ($[\text{P}(\text{OEt})_3]^+$, 4), 158 (27), 121 (55), 119 ($[\text{Mes}]^+$, 51), 95 (31)

6.5.2.9. Bromomesitylbis(cyclohexyldiphenylphosphan)nickel(II) (**62**)



Ansatzgröße: 3,78 g (5,00 mmol) $[\text{NiBr}_2(\text{PCyPh}_2)_2]$ **56**

Bei Zugabe der GRIGNARD-Lösung zu der dunkelgrünen Lösung des Komplexes **56** in Tetrahydrofuran färbt sich das Gemisch orangebraun. Nach drei Tagen Rühren wird das Lösungsmittel mit einer externen Kühlfalle im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit 100 mL abs. Methanol versetzt und gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung entfernt und der gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,79 g (1,0 mmol) eines gelben Feststoffs, entsprechend 20 %

62 wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

^1H -NMR (200 MHz in C_6D_6)

0,81-1,10 (mult, 12H, CH_2 Cy); 1,48 (mult, 8H, CH_2 Cy); 2,07 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,20 (mult, 2H, P- CH Cy); 2,90 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,08 (s, 2H, CH Mes); 7,00 (mult, 12H, CH Ph); 7,74 (mult, 8H, CH Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

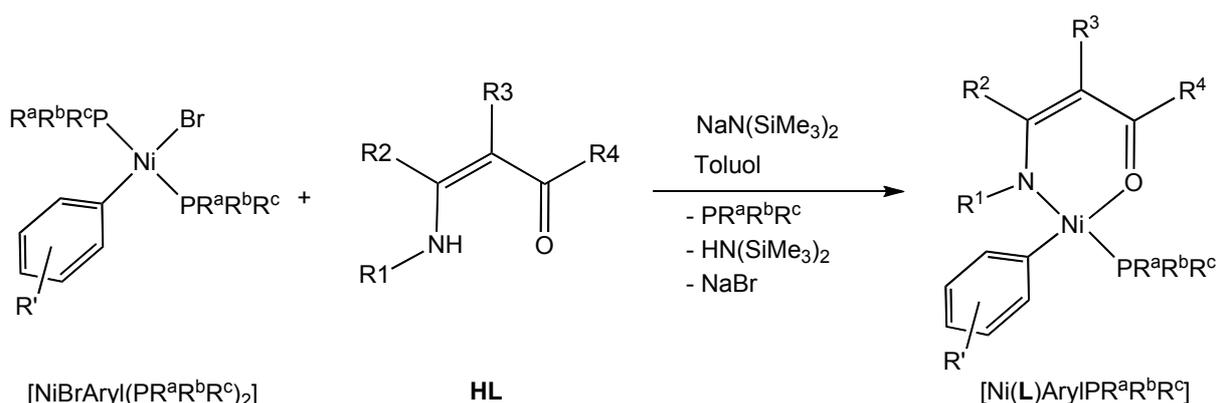
21,1

IR (KBr)

3050 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2927, 2851, 2799 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1482 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, w), 1435, 1384 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 1090 ($\nu(\text{P-C})$, vs), 741, 723 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, w)

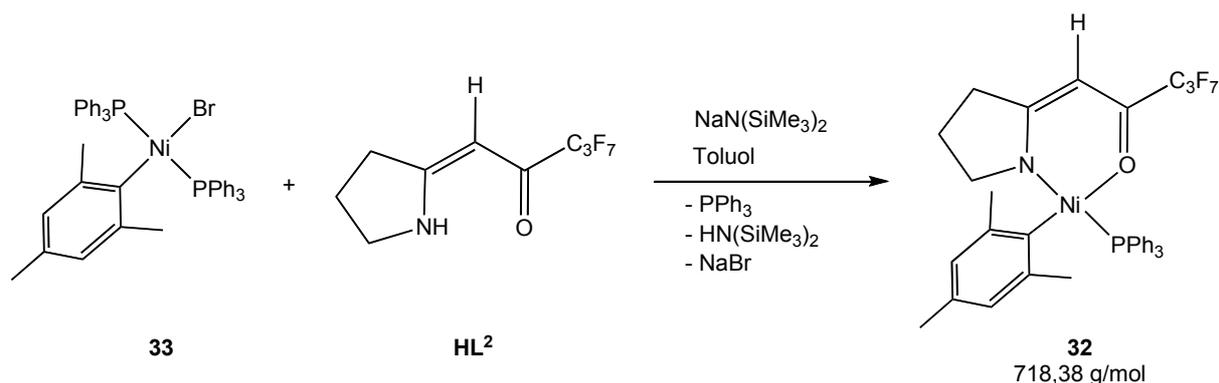
6.5.3 Synthese der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L})\text{Aryl}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)]$

6.5.3.1. Allgemeine Synthesevorschrift ^[98]



In einem 250mL-Dreihalskolben mit Gashahn, Tropftrichter und Stopfen werden 5,00 mmol $[\text{NiBrAryl}(\text{PR}^a\text{R}^b\text{R}^c)_2]$ vorgelegt, die Apparatur sekuriert und der Komplex in 200 mL abs. Toluol gelöst. In einem 100mL-Schlenkkolben mit Stopfen werden 5,00 mmol N,O -Chelatligand **HL** vorgelegt und nach Sekurieren des Kolbens in 15 mL abs. Toluol gelöst. Der Ligand wird mit 10,8 mL (6,00 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0,6M in Toluol) deprotoniert und einige Zeit gerührt. Anschließend wird die Lösung des Liganden mit Hilfe einer Spritze in den Kolben mit der Komplexlösung überführt und über Nacht gerührt. Die Lösung wird über Celite® filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex wird mit 70 mL Pentan ausgefällt, nach mehreren Tagen Rühren abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet.

6.5.3.2. [Ni(L²)MesPPh₃] (32)



Ansatzgröße: 3,91 g (5,00 mmol) [NiBrMes(PPh₃)₂] **33**

1,40 g (5,00 mmol) **HL**²

Ausbeute: 2,01 g (2,79 mmol) eines gelben Feststoffs, entsprechend 56 %

¹H-NMR (200 MHz in C₆D₆)

1,00 (mult, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 1,97 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,17 (s, 3H, p-CH₃ Mes); 2,77 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,95 (s, 6H, o-CH₃ Mes); 5,64 (s, 1H, C=CH); 6,33 (s, 2H, CH Mes); 6,99 (mult, 9H, CH PPh₃); 7,53 (mult, 6H, CH PPh₃)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in C₆D₆)

25,4

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in C₆D₆)

20,6 (p-CH₃ Mes); 21,3 (CH₂CH₂CH₂N); 25,9 (o-CH₃ Mes); 38,2 (CH₂CH₂CH₂N); 61,8 (CH₂CH₂CH₂N); 91,5 (C=C-H); 126,6 (CH Mes); 129,9 (m-CH PPh₃); 131,6 (d, ¹J_{CP} = 43 Hz, i-C PPh₃); 132,7 (p-CH PPh₃); 134,7 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, o-CH PPh₃); 142,4 (d, ³J_{CP} = 2,5 Hz, o-C Mes); 145,2 (d, ²J_{CP} = 45 Hz, i-C Mes); 160,0 (C=O); 171,6 (C=C-H) (Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

¹⁹F-NMR (471 MHz in C₆D₆)

-81,18 (t, CF₂CF₂CF₃); -118,05 (mult, CF₂CF₂CF₃); -126,27 (t, CF₂CF₂CF₃)

IR (KBr)

3053 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2962, 2914 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 1603 ($\nu(\text{C=O})$, s), 1447, 1435 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1225, 1193 ($\nu(\text{C-F})$, vs), 1112 ($\nu(\text{P-C})$, s), 747 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, s)

MS (EI)

$m/z = 718$ ($[\text{M}]^+$, 2 %), 599 ($[\text{M-Mes}]^+$, 0,5), 456 ($[\text{M-PPh}_3]^+$, 0,3), 383 (31), 382 ($[\text{M-Mes-PPh}_3\text{-H}]^+$, 100), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 53), 183 (24), 108 (14)

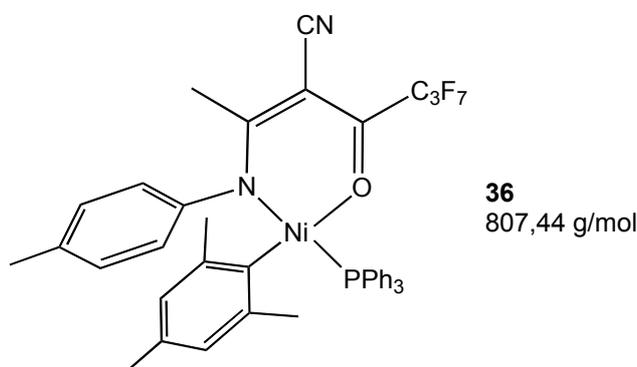
Elementaranalyse

$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{NOF}_7\text{PNi}$ (718,38 g/mol)

berechnet: C 60,19 %; H 4,64 %; N 1,95 %

gefunden: C 60,0 %; H 4,8 %; N 2,2 %

6.5.3.3. $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (**36**)



Synthese s. ^[58], rotbraune Kristalle auskristallisiert aus einem Toluol/n-Hexan-Gemisch.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

1,79; 1,88; 1,98 (s, je 3H, CH_3 Mes in p-Stellung, p-Tol, *N,O*-Ligand); 2,74 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 5,89 (s, 2H, CH Mes); 5,99 (d, 2H, CH p-Tol); 6,37 (d, 2H, CH p-Tol); 6,95 (mult, 9H, CH PPh_3); 7,39 (mult, 6H, CH PPh_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

20,6; 21,0; 24,2 (CH_3 Mes in p-Stellung, p-Tol, *N,O*-Ligand); 26,5 (o- CH_3 Mes); 122,6

(CH p-Tol); 126,8 (d, $^4J_{CP} = 2,5$ Hz, CH Mes); 130,7 (d, $^3J_{CP} = 2,5$ Hz, m-CH PPh₃); 131,0 (d, $^1J_{CP} = 45$ Hz, i-C PPh₃); 133,2 (p-CH PPh₃); 134,8 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, o-CH PPh₃); 142,2 (d, $^3J_{CP} = 1,3$ Hz, o-C Mes); 142,8 (d, $^2J_{CP} = 49$ Hz, i-C Mes); 167,7 (C=O); 170,8 (C=C-CN)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

24,0

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-81,01 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -114,18 (mult, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,49 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

3054, 3034, 3004 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2914 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 2210 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, m), 1582 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1435 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1232, 1216, 1190 ($\nu(\text{C-F})$, s), 1114 ($\nu(\text{P-C})$, m), 743 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

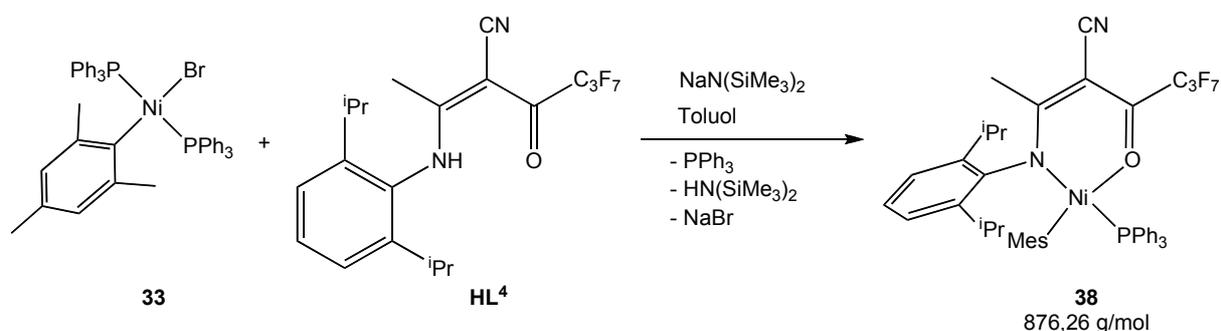
MS (EI)

m/z 807 ($[\text{M}]^{++}$, 0,5 %), 806 ($[\text{M-H}]^+$, 0,7), 381 ($[\text{Mes-PPh}_3]^+$, 49), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 100), 199 ($[\text{M-C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_7\text{PNi}]^+$, 10), 183 ($[\text{M-C}_{11}\text{H}_{22}\text{F}_7\text{PNi}]^+$, 66).

MS (FAB+)

m/z 807 ($[\text{M}]^{++}$, 1 %), 687 ($[\text{M-C}_9\text{H}_{12}]^+$, 5 %), 382 (30), 381 ($[\text{Mes-PPh}_3]^+$, 100), 369 (11), 307 (10), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 8)

6.5.3.4. $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ (38)



Nach Vorlegen von 1,56 g (2,00 mmol) **33** und 0,88 g (2,0 mmol) **HL**⁴ in einem 250mL-Schlenkkolben wird dieser sekuriert und die Edukte in 125 mL abs. Toluol gelöst. Die klare, orangefarbene Lösung wird mit 4,0 mL (2,2 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid versetzt und gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mit Hilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, werden zusätzlich 1 mL Base sowie 0,11 g (0,25 mmol) Ligand hinzugegeben, anschließend noch einmal 0,5 mL Base. Das Reaktionsgemisch wird unter inerten Bedingungen über Celite® abfiltriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum mit einer externen Kühlfalle entfernt und der verbleibende rotbraune Feststoff mit 100 mL abs. Methanol versetzt und über Nacht gerührt. Um noch enthaltenes Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid zu entfernen, wird der Komplex nach Abfiltrieren in abs. n-Hexan gerührt. Anschließend wird der Feststoff abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der durch Diffusionskristallisation in einem Toluol/n-Pentan-Gemisch umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 0,41 g (0,47 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs (enthält noch Triphenylphosphanoxid), entsprechend 23 %

¹H-NMR (200 MHz in C₆D₆)

1,91; 1,95 (s, je 3H, CH₃ *N,O*-Ligand, Mes in p-Stellung); 2,11 (s, 12H, CH₃ ⁱPr); 2,71 (s, 6H, o-CH₃ Mes); 3,39 (m, 2H, CH ⁱPr); 5,93 (s, 2H, CH Mes); 6,89 (m, 3H, CH aromatischer Ring mit ⁱPr); 7,02 (m, 9H, CH PPh₃); 7,33 (m, 6H, CH PPh₃)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in C₆D₆)

20,4; 24,6 (CH₃ *N,O*-Ligand, Mes in p-Stellung); 21,8 (CH₃ ⁱPr); 25,3 (o-CH₃ Mes); 29,4 (CH ⁱPr); 124,4 (CH Mes); 126,0 (CH aromatischer Ring mit ⁱPr); 130,7 (m-CH PPh₃); 134,8 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, o-CH PPh₃); 141,2 (o-C Mes); 170,2 (C=C-CN)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in C₆D₆)

22,1 (Signal bei 32,5 ppm: noch Triphenylphosphanoxid enthalten)

¹⁹F-NMR (471 MHz in C₆D₆)

-81,17 (t, CF₂CF₂CF₃); -113,57 (q, CF₂CF₂CF₃); -126,68 (t, CF₂CF₂CF₃)

IR (KBr)

3060 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2960, 2926, 2867 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 2205 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, m), 1579 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1434 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1270, 1223, 1191 ($\nu(\text{C-F})$, vs), 1117 ($\nu(\text{P-C})$, s), 746 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, s)

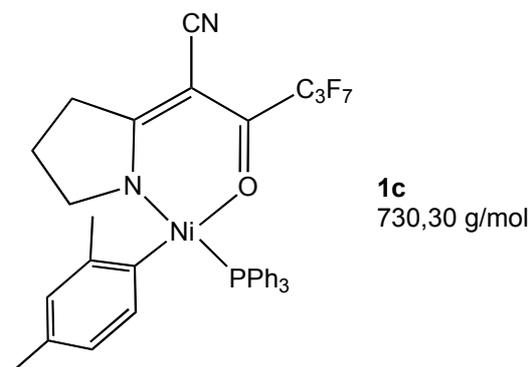
MS (ESI in MeOH/H₂O)

m/z 439 (HL^4+H : $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 33 %), 381 ($[\text{Mes-PPh}_3]^+$, 100), 361 (45), 319 (21), 305 (23), 261 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{P}]^+$, 8), 183 ($[\text{PC}_{12}\text{H}_8]^+$, 10)

MS (EI)

m/z 381 ($[\text{Mes-PPh}_3]^+$, 1 %), 263 ($[\text{HPPh}_3]^+$, 22), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 100), 183 ($[\text{PC}_{12}\text{H}_8]^+$, 55), 154 (24), 120 (30), 105 (41)

6.5.3.5. $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,p-Xyl})\text{PPh}_3]$ (**1c**)



Ansatzgröße: 3,37 g (4,38 mmol) $[\text{NiBr}(\text{o,p-Xylyl})(\text{PPh}_3)_2]$

1,33 g (4,38 mmol) HL^1

7,9 mL (4,38 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid

Ausbeute: 0,871 g (1,19 mmol) eines gelben Feststoffs, entsprechend 27 %

¹H-NMR (200 MHz in C₆D₆)

0,82 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,10 (s, 3H, p- CH_3 Xyl); 2,36 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,63 (s, 3H, o- CH_3 Xyl); 2,69 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6,34 (s, 1H, m- CH

Xyl); 6,42 (s, 1H, m-CH Xyl); 6,94 (mult, 9H, CH PPh₃); 7,31 (s, 1H, o-CH Xyl); 7,44 (mult, 6H, CH PPh₃)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in C₆D₆)

20,0 (CH₂CH₂CH₂N); 20,6 (p-CH₃ Xyl); 25,5 (o-CH₃ Xyl); 38,9 (CH₂CH₂CH₂N); 63,6 (CH₂CH₂CH₂N); 83,8 (C=C-CN); 125,0 und 129,9 (m-CH Xyl); 130,1; 130,3 (m-CH PPh₃); 130,4 (p-CH PPh₃); 132,5; 134,5 (d, ²J_{CP} = 10,1 Hz, o-CH PPh₃); 135,9; 143,0; 166,1 (C=O); 172,2 (C=C-CN)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in C₆D₆)

27,5

¹⁹F-NMR (471 MHz in C₆D₆)

-80,98 (t, CF₂CF₂CF₃); -115,40 (mult, CF₂CF₂CF₃); -125,79 (t, CF₂CF₂CF₃)

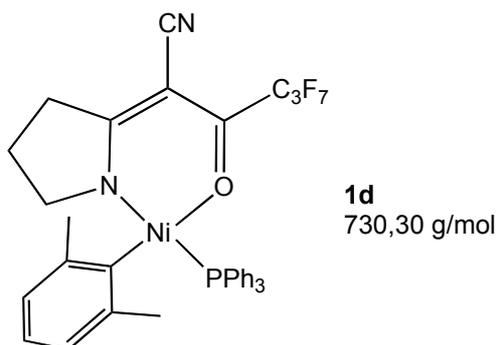
IR (KBr)

3056 (ν(C-H) aromatisch, w), 2982 (ν(C-H) aliphatisch, w), 2214 (ν(C≡N), s), 1591 (ν(C=O), vs), 1516 (ν(C-C) aromatisch, s), 1434 (δ(C-H) aliphatisch, s), 1260, 1229, 1183 (ν(C-F), s), 1114 (ν(P-C), m), 750 (δ(C-H) aromatisch, m)

MS (FAB+)

m/z 730 ([M]⁺, 1 %), 729 ([M-H]⁺, 2), 368 (31), 367 ([o,p-Xyl-PPh₃]⁺, 100), 307 (15), 289 (10), 263 ([HPPh₃]⁺, 10), 262 ([PPh₃]⁺, 8)

6.5.3.6. [Ni(L¹)(o,o-Xyl)PPh₃] (**1d**)



Ansatzgröße: 2,92 g (4,00 mmol) [NiBr(o,o-Xylyl)(PPh₃)₂]

1,22 g (4,00 mmol) **HL**¹

7,2 mL (4,00 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid

Ausbeute: 2,09 g (2,86 mmol) eines gelben Feststoffs, entsprechend 72 %

¹H-NMR (200 MHz in C₆D₆)

0,82 (mult, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,39 (mult, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,58 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,87 (s, 6H, o-CH₃ Xyl); 6,42 (d, 2H, m-CH Xyl); 6,70 (t, 1H, p-CH Xyl); 6,92 (mult, 9H, CH PPh₃); 7,38 (mult, 6H, CH PPh₃)

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in C₆D₆)

20,2 (CH₂CH₂CH₂N); 25,9 (CH₃ Xyl); 38,9 (CH₂CH₂CH₂N); 63,3 (CH₂CH₂CH₂N); 124,3 (p-CH Xyl); 125,5 (m-CH Xyl); 130,3 (d, ³J_{CP} = 2,5 Hz, m-CH PPh₃); 130,7 (p-CH PPh₃); 134,3 (d, ²J_{CP} = 10,1 Hz, o-CH PPh₃); 142,3 (d, ³J_{CP} = 2,5 Hz, o-C Xyl); 148,9 (d, ²J_{CP} = 50,4 Hz, i-C Xyl); 166,1 (C=O); 172,6 (C=C-CN)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in C₆D₆)

25,4

¹⁹F-NMR (471 MHz in C₆D₆)

-81,00 (t, CF₂CF₂CF₃); -115,13 (mult, CF₂CF₂CF₃); -125,51 (t, CF₂CF₂CF₃)

IR (KBr)

3054 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2955, 2907 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 2214 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, s), 1586 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1512 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, s), 1435 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1260, 1230, 1193 ($\nu(\text{C-F})$, vs), 1110 ($\nu(\text{P-C})$, s), 742 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

MS (EI, 180 °C)

m/z 368 (26), 367 ($[\text{o,o-Xyl-PPh}_3]^+$, 100), 263 ($[\text{HPPH}_3]^+$, 8), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 34), 183 (28), 108 (7)

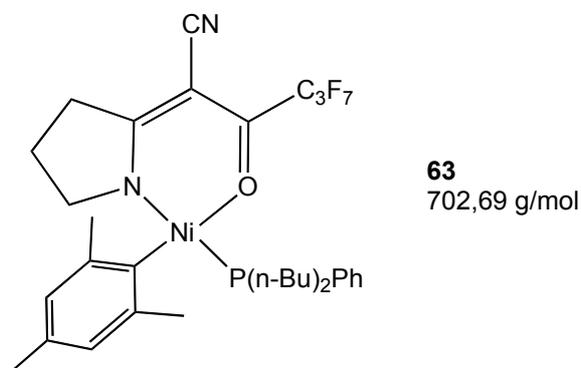
MS (MALDI)

m/z 561 ($[\text{M-C}_3\text{F}_7]^+$), 508, 367 ($[\text{o,o-Xyl-PPh}_3]^+$), 279, 263 ($[\text{HPPH}_3]^+$), 228

6.5.3.7. $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3]$ (**1e**)

In einem 100mL-Schlenkkolben werden 0,78 g (0,94 mmol) des nicht aufgereinigten $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexes **65** und 0,17 g (0,94 mmol) *N,O*-Ligand **HL**¹ vorgelegt und nach Sekurieren in abs. Toluol gelöst. Dazu gibt man 2,2 mL (1,2 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid und rührt. Die Reaktion wird mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es ließ sich jedoch keine Umsetzung feststellen, vielmehr deuteten die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf Zersetzung des Eduktkomplexes hin.

6.5.3.8. $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]$ (**63**)



Aufgrund der guten Löslichkeit des Komplexes **63** in Methanol und n-Pentan erfolgt die Aufreinigung säulenchromatographisch über Aluminiumoxid. Das freigesetzte Phosphan

wird mit n-Hexan, der Komplex **63** mit Diethylether eluiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Feststoff getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

0,76 (t, 6H, CH_3 Bu); 0,89 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1,19-1,47 (mult, 12H, CH_2 Bu); 2,23 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,33 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,58 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,87 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,57 (s, 2H, CH Mes); 7,08 (mult, 3H, CH Ph); 7,37 (mult, 2H, CH Ph)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

14,0 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 21,0 (p- CH_3 Mes); 21,7 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 25$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 25,0 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 14$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 26,1 (o- CH_3 Mes); 26,2 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 39,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 63,4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 84,5 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 126,9 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, CH Mes); 130,1 (m- CH PPh); 131,7 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 8$ Hz, o- CH PPh); 132,5 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 38$ Hz, i- C PPh); 133,6 (p- CH PPh); 142,5 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 1,3$ Hz, o- C Mes); 142,9 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 47$ Hz, i- C Mes); 166,0 (t, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 23$ Hz, CO); 172,1 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

11,9

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-80,80 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -115,15 (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,68 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

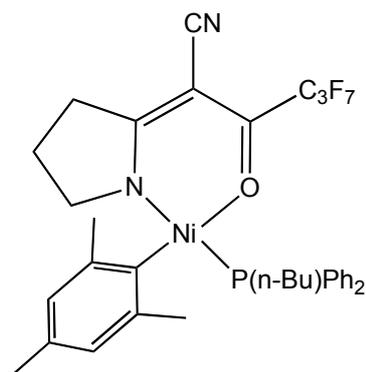
IR (KBr)

2959, 2931, 2872 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 2214 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, s), 1587 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1514 ($\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch, s), 1450, 1435, 1379 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1260, 1230, 1185 ($\nu(\text{C}-\text{F})$, vs), 1113 ($\nu(\text{P}-\text{C})$, s), 749 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

MS (EI)

m/z 703 ($[\text{M}]^{++}$, 0,3 %), 702 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 0,5), 363 ($[\text{M}-\text{Mes}-\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]^+$, 1), 342 ($[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 46), 341 ($[\text{Mes}-\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]^+$, 100), 241 (7), 222 ($[\text{P}(\text{n-Bu})_2\text{Ph}]^+$, 3), 192 (7), 138 (17), 109 (16)

6.5.3.9. $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]$ (**64**)



64
722,69 g/mol

Aufgrund der guten Löslichkeit des Komplexes **64** in Methanol und n-Pentan erfolgt die Aufreinigung säulenchromatographisch über Aluminiumoxid. Das freigesetzte Phosphan wird mit n-Hexan, der Komplex **64** mit Diethylether eluiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der helle gelbe Feststoff getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

0,58 (t, 3H, CH_3 Bu); 0,83 (mult, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 0,93 (mult, 2H, CH_2 Bu); 1,05 (mult, 2H, CH_2 Bu); 1,55 (q, 2H, CH_2 Bu); 2,18 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,36 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,60 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,89 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,47 (s, 2H, CH Mes); 7,05 (mult, 6H, CH PPh₂); 7,51 (mult, 4H, CH PPh₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

13,4 (PCH₂CH₂CH₂CH₃); 20,3 (CH₂CH₂CH₂N); 20,6 (p- CH_3 Mes); 24,4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃); 25,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃); 25,8 (o- CH_3 Mes); 26,1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3,8$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃); 38,8 (CH₂CH₂CH₂N); 63,2 (CH₂CH₂CH₂N); 83,9 (C=C-CN); 126,7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, CH Mes); 130,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, m-CH PPh₂); 131,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39$ Hz, i-C PPh₂); 133,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, o-CH PPh₂); 141,9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, o-C Mes); 142,5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 48$ Hz, i-C Mes); 165,9 (CO); 172,1 (C=C-CN)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

18,9

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-80,91 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -114,93 (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,36 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

3060 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2960, 2872 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 2218 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, s), 1591 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1517 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, s), 1434 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1270, 1229, 1197 ($\nu(\text{C-F})$, vs), 1112 ($\nu(\text{P-C})$, m), 749 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

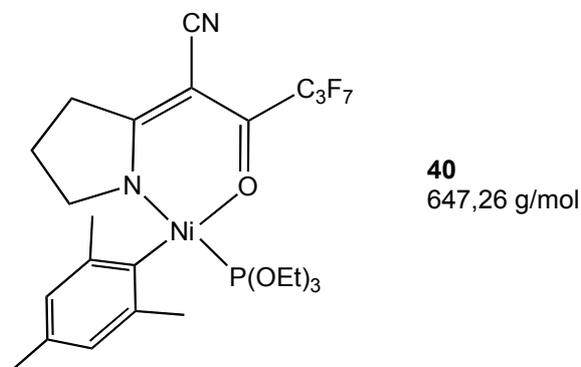
MS (ESI in MeOH)

361 ($[\text{Mes-P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]^+$, 100 %), 303 (N,O -Ligand: $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 38), 263 ($[\text{HPPh}_3]^+$, 4), 249 (9), 193 (8), 114 (8), 85 (21)

MS (MALDI)

m/z 619 ($[\text{M-C}_7\text{H}_5\text{N}]^+$), 563 ($[\text{M-C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}]^+$), 361 ($[\text{Mes-P}(\text{n-Bu})\text{Ph}_2]^+$, 100 %)

6.5.3.10. $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{OEt})_3]$ (**40**)



In einem 50mL-Schlenkkolben werden 0,53 g (0,90 mmol) $[\text{NiBrMes}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ **61** vorgelegt und in 30 mL abs. Toluol gelöst, wobei man eine rotorangefarbene Lösung erhält. Dazu gibt man 0,27 g (0,90 mmol) N,O -Chelatligand **HL**¹ und 1,62 mL (0,989 mmol) Natriumbis(trimethylsilylamid). Bei Zugabe des ersten Milliliters der Base färbt sich das Reaktionsgemisch gelborange, bei Zugabe der restlichen Base braun. Der Fortgang der Reaktion wird über $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach zwei Stunden ist die Umsetzung vollständig. Die Lösung wird über Celite® abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende

Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man große orangefarbene Kristalle, die im Kühlschrank aufbewahrt werden, da sie bei Raumtemperatur wieder in Lösung gehen.

löslich in Pentan, Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in C_6D_6)

0,79 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 0,94 (t, 9H, OCH_2CH_3); 2,22 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,34 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,55 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,03 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 3,71 (q, 6H, OCH_2CH_3); 6,63 (s, 2H, CH Mes)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

16,0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,3$ Hz, OCH_2CH_3); 20,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 20,7 (p- CH_3 Mes); 25,6 (o- CH_3 Mes); 38,9 (d, $J = 6,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 61,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,0$ Hz, OCH_2CH_3); 62,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 83,6 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 126,4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3,8$ Hz, CH Mes); 133,4 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1,3$ Hz, p-C Mes); 141,2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 65,5$ Hz, i-C Mes); 142,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, o-C Mes); 166,4 (t, $^2J_{\text{FC}} = 23,9$ Hz, CO); 172,6 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

104,98

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-80,93 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -115,07 (mult, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,94 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

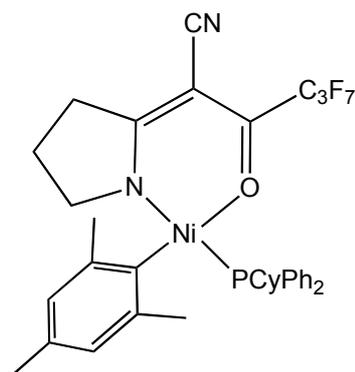
IR (KBr)

2986, 2938, 2908 ($\nu(\text{C}-\text{H})$ aliphatisch, m), 2213 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, m), 1592 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1517 ($\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch, s), 1436 ($\delta(\text{C}-\text{H})$ aliphatisch, m), 1275, 1229, 1194 ($\nu(\text{C}-\text{F})$, vs), 1024, 777, 740 ($\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$, vs)

MS (ESI)

m/z 670 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 85 %), 647 ($[\text{M}]^{*+}$, 28), 545 (50), 480 ($[\text{M}-\text{P}(\text{OEt})_3]^+$, 8), 285 ($[\text{Mes}-\text{P}(\text{OEt})_3]^+$, 100), 201 (45)

6.5.3.11. [Ni(L¹)MesPCyPh₂] (43)



43
748,20 g/mol

In einem 100mL-Schlenkkolben werden 0,30 g (1,0 mmol) *N,O*-Ligand **HL**¹ und 0,79 g (1,0 mmol) [NiBrMes(PCyPh₂)₃] **62** vorgelegt und nach Sekurieren in 60 mL abs. Toluol gelöst. Dazu gibt man 1,8 mL (1,0 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid und lässt drei Tage rühren. Mit Hilfe einer Inertgasfritte wird die Reaktionslösung über Celite® filtriert, das Lösungsmittel mit einer sekundären Kühlfalle im Hochvakuum entfernt und der grünschwarze Feststoff nach Trocknen in 50 mL abs. Methanol gerührt. Nach Abzentrifugieren wird das Lösungsmittel aus dem überstehenden orangefarbenen Zentrifugat im Hochvakuum mit einer externen Kühlfalle entfernt und der verbleibende Feststoff im HV getrocknet. Dieser Feststoff wird in 40 mL entgastem n-Hexan gelöst, am nächsten Tag vom ungelösten Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel erneut im HV mittels einer externen Kühlfalle entfernt. Das resultierende braungelbe Öl wird aus entgastem Methanol bei -30 °C umkristallisiert. Dabei erhält man das Produkt als dünne, braune Nadeln.

Ausbeute: 0,20 g (0,27 mmol) feine, dunkelbraune nadelförmige Kristalle, entsprechend 27 %

¹H-NMR (200 MHz in C₆D₆)

0,83 (mult, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 0,92-1,04 (mult, 5H, CH₂ Cy); 1,48-1,55 (mult, 5H, CH₂ Cy); 2,11 (s, 3H, p-CH₃ Mes); 2,14 (m, 1H, P-C1H Cy); 2,37 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,57 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N); 2,90 (s, 6H, o-CH₃ Mes); 6,27 (s, 2H, CH Mes); 7,00 (mult, 6H, CH PPh₂); 7,53 (mult, 4H, o-CH PPh₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

20,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 20,7 (p- CH_3 Mes); 26,4 (o- CH_3 Mes); 26,7 (C_4H_2 Cy); 27,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz, C_2H_2 Cy); 29,3 (C_3H_2 Cy); 37,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19$ Hz, P- C_1H Cy); 39,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 63,7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 84,5 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 117,3 (CN); 127,0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, CH Mes); 130,2 (m- CH PPh_2); 130,7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40$ Hz, i- C PPh_2); 133,4 (p- CH PPh_2); 134,7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, o- CH PPh_2); 141,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, o- C Mes); 142,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 44$ Hz, i- C Mes); 166,0 (CO); 172,5 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

27,9

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-80,82 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -114,53 (mult, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,03 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

3082, 3057 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2934, 2854 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 2211 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, m), 1588 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1515, 1484 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, vs), 1433 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 1266, 1231, 1193 ($\nu(\text{C-F})$, vs), 1110 ($\nu(\text{P-C})$, m), 750, 736 ($\delta(\text{C-H})$ aromatisch, m)

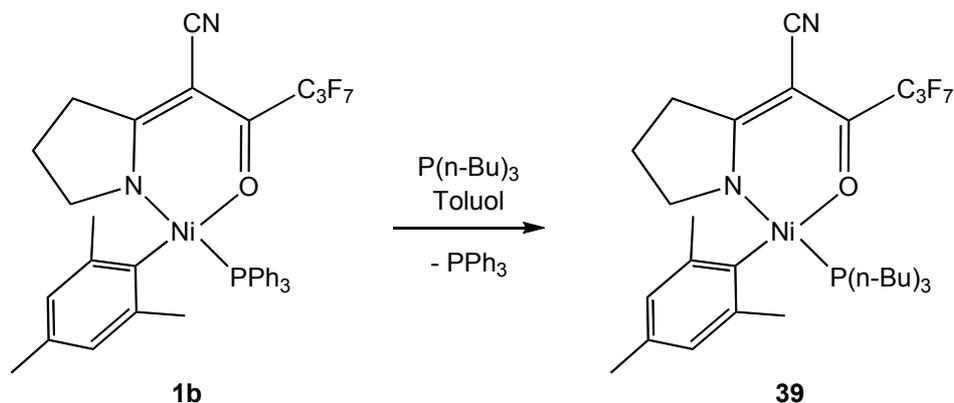
MS (EI)

m/z 748 ($[\text{M}]^{++}$, 2 %), 387 ($[\text{Mes-PCyPh}_2]^+$, 100), 268 ($[\text{PCyPh}_2]^+$, 64), 186 (47), 183 (29), 108 (49)

MS (ESI, MeOH/ H_2O)

m/z 771 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 3 %), 629 ($[\text{M-Mes}]^+$, 6), ($[\text{Mes-PCyPh}_2]^+$, 44), 305 ($[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 100)

6.5.3.12. $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ (**39**) durch Substitution aus **1b**



In einem 100ml-Kolben werden 0,78 g (1,0 mmol) des $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ -Komplexes **1b** in 40 mL Toluol p.a. gelöst, mit 0,40 g (2,0 mmol) Tri-n-butylphosphan versetzt und sechs Tage gerührt. Die Substitution des Phosphans wird mit Hilfe von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach dem vollständigen Austausch wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt, der Komplex in wenig n-Hexan gelöst und auf Aluminiumoxid aufgebracht. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie gereinigt und mit n-Hexan eluiert, wobei man zunächst Triphenylphosphan und anschließend den Komplex erhält. Der Komplex wird aus n-Pentan umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz in C_6D_6)

0,82 (t, 11H, CH_3 Bu und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1,19 (mult, 14H, CH_2 Bu); 1,31 (mult, 7H, CH_2 Bu); 2,23 (s, 3H, p- CH_3 Mes); 2,32 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2,57 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,03 (s, 6H, o- CH_3 Mes); 6,60 (s, 2H, CH Mes)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in C_6D_6)

14,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20,6 (p- CH_3 Mes); 21,0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 23,4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 25,3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 26,2 (o- CH_3 Mes); 26,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 39,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 63,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 84,3 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$); 117,3 (CN); 126,8 (CH Mes); 133,5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, p-C Mes); 142,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz, o-C Mes); 143,5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 48$ Hz, i-C Mes); 166,0 (CO); 172,1 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$)

(Zuordnung durch H,C-COSY-Spektren)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in C_6D_6)

10,4

^{19}F -NMR (471 MHz in C_6D_6)

-80,87 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -115,14 (mult, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -125,59 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

3174 ($\nu(\text{C-H})$ aromatisch, w), 2961, 2930, 2873 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, s), 2211 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, m), 1589 ($\nu(\text{C=O})$, s), 1522 ($\nu(\text{C-C})$ aromatisch, s), 1464, 1435, 1378 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1261, 1233, 1195 ($\nu(\text{C-F})$, vs)

MS (EI)

m/z 683 ($[\text{M}]^{++}$, 0,3 %), 323 (33), 322 ($[\text{M-C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 15), 321 ($[\text{Mes-P}(\text{n-Bu})_3]^+$, 100), 192 (8), 119 ($[\text{Mes}]^+$, 8), 76 (10)

6.5.3.13. Substitutionsreaktionen im NMR-Maßstab: Austausch des *P*-Liganden an **1b**

Allgemeine Vorschrift

Die Edukte werden in ein NMR-Röhrchen eingewogen, (wenn nötig unter Stickstoffatmosphäre) in 1 mL Toluol p.a. gelöst und die Substitution über mehrere Wochen mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ohne Lock verfolgt.

Ansatzgröße: 15-17 mg (0,020-0,024 mmol) Eduktkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b**

2 eq *P*-Ligand (0,040-0,048 mmol)

<i>P</i> -Ligand PR ^a R ^b R ^c	<i>P</i> -Ligand δ/ppm im ³¹ P{ ¹ H}-NMR o. L.	[Ni(L ¹)MesPR ^a R ^b R ^c]	[Ni(L ¹)MesPR ^a R ^b R ^c] δ/ppm im ³¹ P{ ¹ H}-NMR o. L.	Zeit bis zum ersten Auftreten des Signals des neuen Komplexes	Umsetzung (Verhältnis von 1b zu [Ni(L ¹)MesPR ^a R ^b R ^c] bei Ab- bruch der Reaktion)
P(n-Bu) ₃	-31,9	39	9,6	20 h	vollständig
P(n-Bu) ₂ Ph	-25,5	63	10,7	24 h	vollständig
P(n-Bu)Ph ₂	-15,5	64	18,3	18 h	vollständig
P(OEt) ₃	138,8	40	103,8	48 h	vollständig
P(OPh) ₃	128,6	41	89,6	3 Tage	5,7:1
P(o-Tol) ₃	-30,8	42	15,7	30 min	7,7:1
PCy ₃	9,8	-	-	-	keine Anzeichen für eine Umsetzung
PCyPh ₂	-3,6	43	26,7	20 h	nach 2 Monaten 1:1,05
2-MIP ^{NMe} *	-31,1	44	9,9	4 Tage	nach 40 Tagen 6,5:1
2-BIP ^{NMe} *	-46,7	45	8,9	14 Tage	nach 40 Tagen 10:1
2-TIP ^{NMe} *	-58,7	46	1,7	40 Tage	nach 40 Tagen 40:1
4-MIP ^{iPr} **	-26,9	47	8,7	2 Tage	nach 10 Tagen 1:2,5
4-TIP ^{iPr} ***	-81,6	-	-	nach 32 Tagen Signal bei -105,5 ppm: <i>N,N,N</i> -Koordination an Nickel keine vollständige Umsetzung	
PFc	-81,0	48	-16,7	3 Tage	nach 33 Tagen 17:1

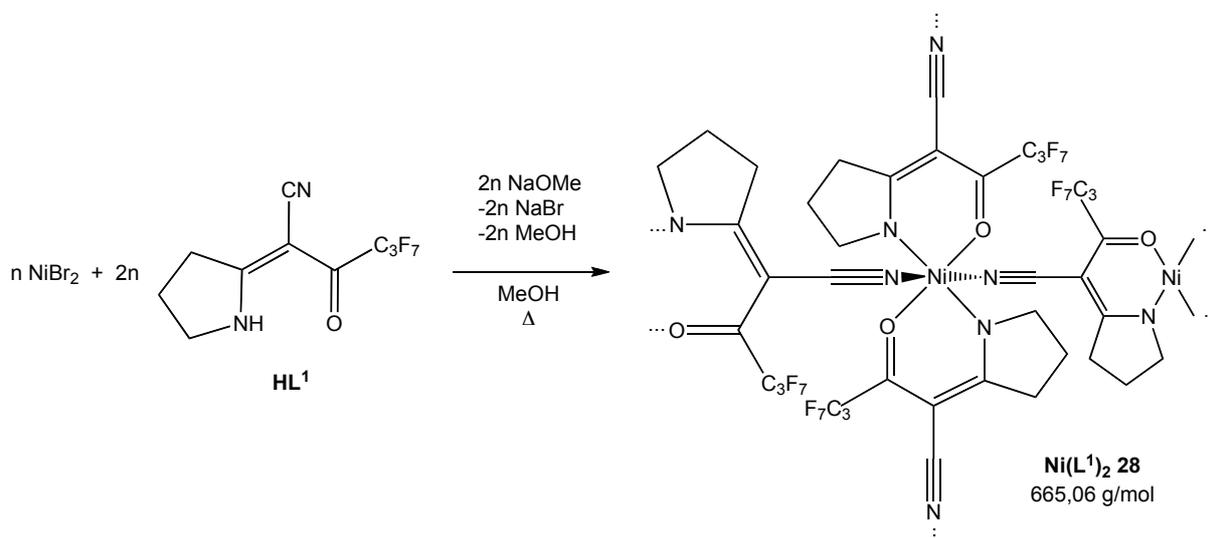
* Reaktion in abs. Dichlormethan durchgeführt

** Reaktion in abs. Tetrahydrofuran durchgeführt

*** Komplex in thf p.a., Ligand in Methanol p.a. gelöst

6.5.4 Synthese der Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexe

6.5.4.1. Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex Ni(L¹)₂ (28)



In einem 100mL-Einhalskolben werden 0,11 g (0,50 mmol) wasserfreies Nickeldibromid, 0,30 g (1,0 mmol) *N,O*-Chelatligand **HL**¹ und 0,05 g (1 mmol) Natriummethylat vorgelegt und in Methanol unter Rückfluss erhitzt, bis sich alles gelöst hat und die Lösung hellgrün und klar geworden ist. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene Feststoff über Nacht in Wasser gerührt. Nach Abfiltrieren erhält man einen schwach violetten Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 0,43 g (0,65 mmol) eines violetten Feststoffs, entsprechend 94 %

IR (KBr)

2985, 2883 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 2238 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, s), 1622 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, vs), 1555 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, vs), 1455, 1432 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1207 ($\nu(\text{C-F})$, vs)

MS (EI)

m/z 665 ($[\text{M}]^{++}$, 14 %), 664 ($[\text{M-H}]^+$, 68), 495 ($[\text{M-C}_3\text{F}_7\text{H}]^+$, 13), 362 ($[\text{M-C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_7]^+$, 16), 304 ($[\text{M-C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_7\text{Ni}]^+$, 17), 192 ($[\text{M-C}_{13}\text{H}_7\text{N}_2\text{OF}_{14}]^+$, 24), 135 ($[\text{M-C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_{14}\text{Ni}]^+$, 100)

MS (FAB+)

m/z 665 ($[M]^+$, < 1 %), 460 (6), 329 (34), 307 (100), 289 (60).

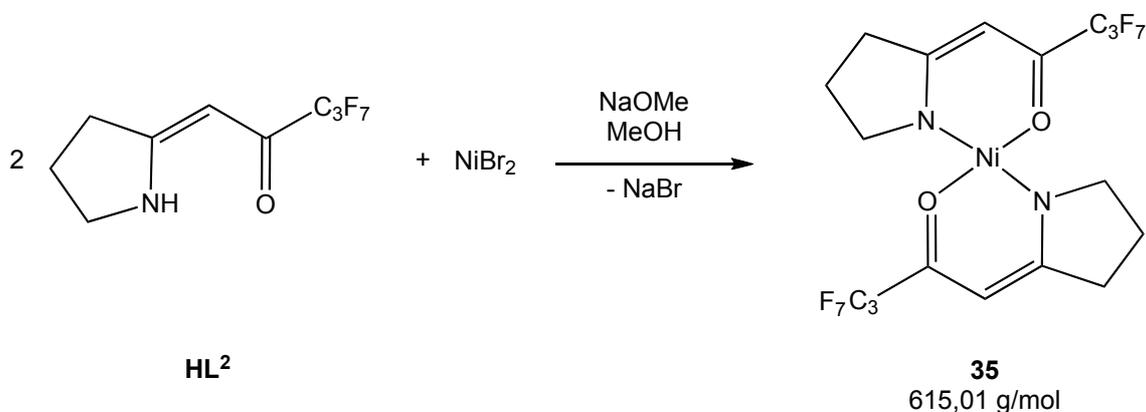
Elementaranalyse

$C_{20}H_{12}N_4O_2F_{14}Ni$ (665,06 g/mol)

berechnet: C 36,12 %, H 1,82 %, N 8,43 %

gefunden: C 36,1 %, H 1,8 %, N 8,3 %

6.5.4.2. Bis(*N,O*-chelatliligand)nickelkomplex $Ni(L^2)_2$ (**35**)



In einem 100mL-Einhalskolben werden 0,2106 g (0,7540 mmol) **HL²**, 0,0829 g (0,377 mmol) wasserfreies Nickeldibromid und 0,406 g (0,754 mmol) Natriummethanolat vorgelegt, in 30 mL Methanol suspendiert und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Lösung klar und hellgrün ist. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende dunkelgrüne Feststoff über Nacht in demineralisiertem Wasser gerührt. Der hellgrüne Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,10 g (0,16 mmol) eines hellgrünen Feststoffs, entsprechend 43 %

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃)

1,80 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂N); 2,61 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N); 3,31 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N), 5,45 (s, 2H, C=CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3)

20,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 38,0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 55,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 92,9 ($\text{C}=\text{CH}$); 157,9 (t, $^2J_{\text{FC}} = 25$ Hz, CO); 171,0 ($\text{C}=\text{CH}$)

^{19}F -NMR (471 MHz in CDCl_3)

-81,24 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -119,21 (q, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); -127,17 (t, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

IR (KBr)

2985 ($\nu(\text{C-H})$ aliphatisch, w), 1619 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, s), 1472, 1450 ($\delta(\text{C-H})$ aliphatisch, m), 1228 ($\nu(\text{C-F})$, vs)

MS (EI)

m/z 615 ($[\text{M}]^{++}$, 5 %), 614 ($[\text{M-H}]^+$, 7), 337 ($[\text{M-C}_9\text{H}_7\text{NOF}_7]^+$, 44), 336 ($[\text{M-C}_9\text{H}_8\text{NOF}_7]^+$, 23), 335 ($[\text{M-C}_9\text{H}_9\text{NOF}_7]^+$, 100), 110 ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}]^+$, 39)

MS (ESI)

m/z 280 (HL^2+H : $[\text{C}_9\text{H}_9\text{NOF}_7]^+$, 100)

GC/MS in Toluol (0,5 mg in 1 mL Toluol p.a.)

5,8 min (46 %, *N,O*-Chelatligand HL^2), 9,6 min (8 %, Bis(*N,O*-chelatlignand)-nickelkomplex 35).

6.6 Katalyseversuche

6.6.1 Standarddurchführung der Katalyseversuche

Um die katalytische Aktivität eines Komplexes zu untersuchen, werden 20 mg der Substanz in einem 100mL-Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz nach fünfmaligem Sekurieren unter Stickstoffschutzgasatmosphäre in 10 mL abs. Toluol gelöst. Anschließend werden 40 bar Ethen und 10 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt und das Reaktionsgemisch zwanzig Stunden bei 60 °C gerührt. Um die Einwaage der Gase zu bestimmen, wird der Autoklav vor und nach dem Aufdrücken der Gase gewogen.

Eventuell entstandener Feststoff wird mit Methanol gewaschen, getrocknet und mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Die verbleibende Lösung wird mit GC/MS-Spektroskopie untersucht.

6.6.2 Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (36)

Einwaage: 20,4 mg Komplex **36**
7,9 g Ethen
2,8 g Kohlenmonoxid

Ausbeute: 0,31 g Polyketon

Effizienz: 210 g PK/g Ni

6.6.3 Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{MesPPh}_3]$ (38)

Einwaage: 20,1 mg Komplex **38** (noch verunreinigt mit Triphenylphosphanoxid)
7,1 g Ethen
3,3 g Kohlenmonoxid

Ausbeute: 0,86 g Polyketon

Effizienz: 640 g PK/g Ni

6.6.4 Katalyseversuch mit $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesP}(\text{n-Bu})_3]$ (39)

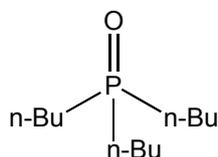
Einwaage: 29,4 mg Komplex **39**
7,9 g Ethen
1,8 g Kohlenmonoxid

Ergebnis: farblose, leicht trübe Lösung

GC/MS

8,2 min (Tri-n-butylphosphanoxid, 33 %), 11,0 min (Mesitylaldehyd, 15 %).

Tri-n-butylphosphanoxid



Tri-n-butylphosphanoxid
 $C_{12}H_{27}PO$
 m/z 218 ($[M]^{++}$)

Retentionszeit: 8,2 min

MS (EI)

m/z 218 ($[M]^{++}$, 11 %), 189 ($[M-C_2H_5]^+$, 74), 162 ($[M-C_4H_8]^+$, 52), 161 ($[M-C_4H_9]^+$, 35), 147 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 59), 134 (38), 120 (53), 92 ($[M-C_9H_{18}]^{++}$, 100), 78 (48).

6.6.5 Katalyseversuch mit $[Ni(L^1)MesP(n-Bu)Ph_2]$ (64)

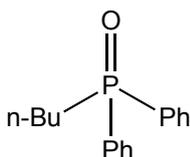
Einwaage: 30,5 mg Komplex **64**
9,0 g Ethen
2,4 g Kohlenmonoxid

Ergebnis: farblose, leicht trübe Lösung

GC/MS

10,8 min (n-Butyldiphenylphosphanoxid, 64 %), 11,0 min (Mesitylaldehyd, 10 %).

n-Butyldiphenylphosphanoxid



n-Butyldiphenylphosphanoxid
 $C_{16}H_{19}PO$
 m/z 258 ($[M]^{++}$)

Retentionszeit: 10,8 min

MS (EI)

m/z 258 ([M]⁺, 5 %), 229 ([C₂H₅]⁺, 10), 216 ([M-C₃H₆]⁺, 54), 215 ([M-C₃H₇]⁺, 100), 201 ([M-C₄H₉]⁺, 28), 155 (8), 125 ([M-C₁₀H₁₃]⁺, 8), 77 (Ph, 8).

6.6.6 Katalyseversuch mit [Ni(L¹)MesP(OEt)₃] (40)

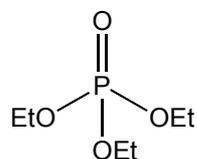
Einwaage: 20,3 mg Komplex **40**
7,5 g Ethen
1,9 g Kohlenmonoxid

Ergebnis: farblose, leicht trübe Lösung

GC/MS

4,3 min (Triethylphosphat, 47 %), 11,0 min (Mesitylaldehyd, 42 %).

Triethylphosphat



Triethylphosphat
C₆H₁₅PO₄
m/z 182 ([M]⁺)

Retentionszeit: 4,3 min

MS (EI)

m/z 182 ([M]⁺, 4 %), 155 ([M-C₂H₃]⁺, 100), 127 ([M-C₄H₇]⁺, 54), 109 (27), 99 ([M-C₆H₁₁]⁺, 65), 81 (20).

6.6.7 Katalyseversuch mit [Ni(L¹)MesPCyPh₂] (43)

Einwaage: 20,0 mg Komplex **43**
10,0 g Ethen
2,9 g Kohlenmonoxid

Ausbeute: 3,41 g Polyketon

Effizienz: 2200 g PK/g Ni

6.6.8 Zeitabhängige Katalyseversuche mit $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{MesPPh}_3]$ (32)

Für die Durchführung der Versuche zur Zeitabhängigkeit der Katalyse von Komplex **32** wurden die Katalyseversuche unter Standardbedingungen (s. o.) durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Versuche unter identischen Bedingungen durchgeführt (derselbe Autoklav, derselbe Glaseinsatz, derselbe Rührfisch, derselbe Heizrührer, Rührstufe 5, 60 °C). Die Zeitmessung wurde jeweils mit dem Einschalten des Heizrührers gestartet. Nach definierten Zeitspannen wurde die Reaktion durch Entnehmen des Autoklaven aus dem Heizrührer abgebrochen und die Zeitmessung gestoppt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven entweder nach 1,5 h oder über Nacht wurde der Autoklav belüftet und das Polyketon entnommen. Das entstandene Polyketon wurde in einen gewichtskonstant gewogenen Glasfiliertiegel überführt, mit Methanol p.a. gewaschen und getrocknet.

Dauer der Katalyse/h	Einwaage/g			Abkühlzeit	Ausbeute Polyketon/g	Effizienz/g PK/g Ni	TON	TOF
	Komplex	Ethen	CO					
0,5	0,0199	7,9	2,2	1,5 h	0,0263	20	20	34
0,5	0,0201	8,7	2,5	1,5 h	0,0134	10	10	17
0,5	0,0198	8,5	2,2	1,5 h	0,0240	20	20	31
0,5	0,0204	9,1	1,5	1,5 h	0,0108	10	10	14
1	0,0211	8,1	2,2	1,5 h	0,0667	40	40	41
1	0,0199	7,1	2,0	1,5 h	0,0355	20	20	23
1	0,0203	8,8	2,3	1,5 h	0,0311	20	20	20
2	0,0199	7,1	1,9	1,5 h	0,0407	30	30	13
2	0,0201	7,2	1,9	1,5 h	0,0709	40	50	23
20	0,0226	9,3	2,4	1,5 h	0,1303	70	70	4
20	0,0238	–	1,9	1,5 h	1,609	830	870	43
20	0,0232	7,9	2,1	1,5 h	0,6946	370	380	19
41	0,0202	9,8	2,5	1,5 h	0,656	400	420	10
72	0,0250	6,7	2,0	1,5 h	0,811	400	420	6
0,5	0,0194	9,4	–	Nacht	0,085	50	60	112

Dauer der Katalyse/h	Einwaage/g			Abkühlzeit	Ausbeute Polyketon/g	Effizienz/g PK/g Ni	TON	TOF
	Komplex	Ethen	CO					
0,5	0,0198	8,6	1,9	Nacht	0,138	90	90	179
1	0,0201	9,0	1,9	Nacht	0,256	160	160	163
1	0,0207	8,6	1,4	Nacht	0,191	110	120	118
1	0,0196	8,5	2,2	3 Tage	0,626	390	410	410
2	0,0219	7,8	2,1	Nacht	0,0655	40	40	19
2	0,0221	9,6	2,3	Nacht	0,2102	120	120	61
5	0,0218	8,0	2,1	Nacht	0,2354	130	140	28

Gaschromatogramme ausgewählter Reaktionszeiten:

GC/MS: 0,5 h Katalyse, 1,5 h Abkühlen

3,1 min (10 %, Mesitylen), 5,9 min (16 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (33 %, PPh₃), 11,0 min (1 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (16 %, O=PPh₃).

GC/MS: 0,5 h Katalyse, Abkühlen über Nacht

3,1 min (3 %, Mesitylen), 5,9 min (20 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (33 %, PPh₃), 11,0 min (8 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (27 %, O=PPh₃).

GC/MS: 1 h Katalyse, 1,5 h Abkühlen

3,1 min (7 %, Mesitylen), 5,9 min (11 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (18 %, PPh₃), 11,0 min (2 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (27 %, O=PPh₃).

GC/MS: 1 h Katalyse, Abkühlen über Nacht

5,9 min (6 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (40 %, PPh₃), 11,0 min (9 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (25 %, O=PPh₃).

GC/MS: 2 h Katalyse, 1,5 h Abkühlen

3,1 min (1 %, Mesitylen), 5,9 min (9 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (31 %, PPh₃), 11,0 min (13 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (43 %, O=PPh₃).

GC/MS: 2 h Katalyse, Abkühlen über Nacht

5,9 min (18 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (25 %, PPh₃), 11,0 min (12 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (37 %, O=PPh₃).

GC/MS: 20 h Katalyse, 1,5 h Abkühlen

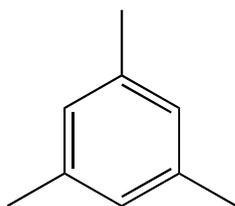
5,9 min (7 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (26 %, PPh₃), 11,0 min (14 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (27 %, O=PPh₃).

GC/MS: 41 h Katalyse, 1,5 h Abkühlen

5,9 min (10 %, *N,O*-Chelatligand **HL**²), 10,5 min (38 %, PPh₃), 11,0 min (4 %, Mesitylaldehyd), 12,6 min (17 %, O=PPh₃).

EI-Massenspektren der in den Gaschromatogrammen detektierten Signale:

Mesitylen



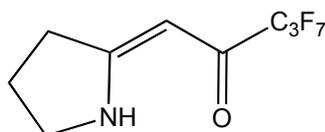
Mesitylen
C₉H₁₂
m/z 120 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 3,1 min

MS (EI)

m/z 120 ([M]⁺⁺, 52 %), 119 ([M-H]⁺, 13), 105 ([M-CH₃]⁺, 100), 91 ([M-C₂H₅]⁺, 8), 77 ([M-C₃H₇]⁺, 8)

***N,O*-Chelatligand **HL**²**



HL²
C₉H₈NOF₇
m/z 279 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 5,9 min

Normierung von Mesitylen und Mesitylaldehyd auf die Summe von Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid

Dauer der Katalyse/h	Abkühlzeit	Integrale der Signale im Gaschromatogramm						mes/(PPPh ₃ +OPPh ₃)	mesald/(PPPh ₃ +OPPh ₃)	Mesityl im Polymer
		PPPh ₃	OPPh ₃	mes	mesald	mes	mesald			
0,5	1,5 h	6207619	3972927	2573110	302141		0,2527	0,02968	0,7176	
0,5	1,5 h	1560305	1020414	788862	71402		0,3057	0,02767	0,6667	
1	1,5 h	3195761	4798841	1171934	372838		0,1466	0,04664	0,8068	
1	1,5 h	5216590	10650706	877227	281075		0,0553	0,01771	0,9270	
2	1,5 h	6129143	6436461	81943	1823295		0,0065	0,14510	0,8484	
2	1,5 h	40492477	55602646	1255031	17031144		0,0131	0,17723	0,8097	
20	1,5 h	6820862	7054722	0	3616028		0	0,26060	0,7394	
40	1,5 h	4371420	1964531	0	462462		0	0,07299	0,9270	
0,5	Nacht	3230162	5016489	1587295	0		0,1925	0	0,8075	
0,5	Nacht	15018238	12181839	1165840	3436049		0,0429	0,12632	0,8308	
1	Nacht	15626094	9713242	563663	3347442		0,0222	0,13210	0,8457	
1	Nacht	15650924	15159014	318646	3472524		0,0103	0,11270	0,8769	
1	3 Tage	13974274	5033208	0	1639787		0	0,08627	0,9137	
2	Nacht	18515705	22076030	687940	4935407		0,0169	0,12159	0,8615	
2	Nacht	1475690	497809	0	250855		0	0,12711	0,8729	
2	Nacht	2861119	4197861	0	1352717		0	0,19163	0,8084	
5	Nacht	2472281	4077278	0	1167369		0	0,17824	0,8218	

mes = Mesitylen

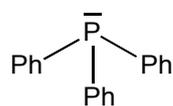
mesald = Mesitylaldehyd

Mesityl im Polymer = $1 - [mes / (PPPh_3 + OPPh_3) + mesald / (PPPh_3 + OPPh_3)]$

MS (EI)

m/z 279 ([M]⁺⁺, 40), 260 ([M-F]⁺, 5), 110 ([M-C₃F₇]⁺, 100)

Triphenylphosphan



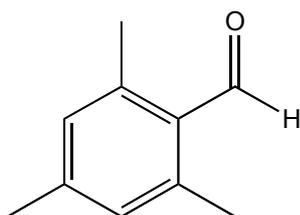
Triphenylphosphan
C₁₈H₁₅P
m/z 262 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 10,5 min

MS (EI)

m/z 262 ([M]⁺⁺, 100 %) 261 ([M-H]⁺, 20), 185 ([M-C₆H₅]⁺, 6), 183 ([M-C₆H₇]⁺, 78), 108 ([M-C₁₂H₁₀]⁺⁺, 30)

Mesitylaldehyd



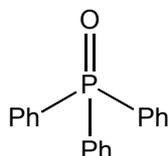
Mesitylaldehyd
C₁₀H₁₂O
m/z 148 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 3,1 min

MS (EI)

m/z 148 ([M]⁺⁺, 11 %), 147 ([M-H]⁺, 100), 119 ([M-CHO]⁺, 10)

Triphenylphosphanoxid



Triphenylphosphanoxid
C₁₈H₁₅PO
m/z 278 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 12,6 min

MS (EI)

m/z 278 ([M]⁺⁺, 40 %), 277 ([M-H]⁺, 100), 201 ([M-C₆H₅]⁺, 16), 199 ([M-C₆H₇]⁺, 20), 183 ([M-C₆H₇O]⁺, 17), 77 ([M-C₁₂H₁₀PO]⁺, 13)

6.7 Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator

6.7.1 Koordinationsversuch mit AgBF₄

In einem 50mL-Schlenkkolben werden 0,072 g (0,10 mmol) [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** und 0,020 g (0,10 mmol) Silbertetrafluoroborat vorgelegt, der Kolben sekuriert und das Gemisch in 10 mL abs. Toluol gelöst. Dabei erhält man eine klare, gelbe Lösung. Die Reaktion wird über mehrere Tage mit Hilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach zwei Tagen bildet sich ein schwarzer Niederschlag, das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt jedoch keine Veränderung. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen, danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und von dem verbleibenden Feststoff ein IR-Spektrum aufgenommen.

IR (Nujol)

2234 (ν(C≡N) mit koordiniertem Ag⁺), 2217 (ν(C≡N) von **1b**)

6.7.2 Katalyseversuche mit Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator

Der Katalyseversuch wird unter Standardbedingungen (s. Kap. 6.6.1) durchgeführt, dabei wird eine der Menge an Katalysatorkomplex äquivalente Menge an Silbertetrafluoroborat zugesetzt.

Das entstandene Polymer wurde mit Methanol gewaschen und mittels IR-Spektroskopie als Polyketon identifiziert.

Katalysatorkomplex	m(Komplex)/g	m(AgBF ₄)/g	Einwaage Ethen	Einwaage CO	Reaktionsdauer	Farbe des Polyketons	m(PK)/g	Effizienz [g PK/ g Ni]
1b	20,6 mg	0,0054 g	7,8 g 40 bar	1,8 g 6,5 bar	67,5 h	–	–	–

Katalysatorkomplex	m(Komplex)/g	m(AgBF ₄)/g	Einwaage Ethen	Einwaage CO	Reaktionsdauer	Farbe des Polyketons	m(PK)/g	Effizienz [g PK/ g Ni]
1d	21,6 mg	0,0066 g	6,1 g 35,2 bar	1,7 g 9 bar	64 h	hellbraun/ schwach gelb	3,45	2000
1b	20,6 mg	0,0070 g	7,9 g 40,2 bar	2,8 g 15 bar	47 h	hellbraun/ schwach gelb	1,09	670
1b	20,7 mg	0,0067	8,5 g 40 bar	3,3 g 15 bar	121,5 h	hellbeigefarben	0,81	490
1b	20,6 mg	0,0070	8,5 g 40 bar	2,8 g 10 bar	48 h	gelb	0,95	580

6.8 Reaktion der Katalysatorkomplexe 1a und 1b mit Olefinen und Alkinen

Die Reaktionen der [Ni(L¹)(Aryl)PPh₃]-Komplexe **1** mit ungesättigten aliphatischen Verbindungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt.

70 mg des Komplexes **1** werden unter Stickstoffatmosphäre in 8 mL entgastem Olefin oder Alkin gelöst und gerührt, bis die Lösung farblos und trüb ist. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren oder Filtrieren durch einen Mikrofilter von der Lösung getrennt und im Hochvakuum getrocknet. Die Lösung wird bis zur Messung des GC/MS-Spektrums unter Stickstoff aufbewahrt.

Olefin/Alkin	Komplex	Reaktionsbedingungen	Dauer der Zersetzung
1-Hepten	1a	an Luft	1 Tag
		inert	35 Tage
	1b	an Luft	5 Tage
		inert	7 Monate (erste Anzeichen nach 3 Wochen)
1-Hexen	1a	inert	13 Tage
	1b	inert	mehrere Monate
2-Hexin	1a	an Luft	2 Stunden
		inert	1 Tag
	1b	an Luft	2 Tage
		inert	4 Monate (erste Anzeichen nach 1 Tag)
2-Heptin	1a	inert	wenige Minuten
	1b	inert	5 Tage
Cyclopenten	1a	an Luft	2 Tage
	1b	inert	8 Monate
Cyclohexen	1a	an Luft	2 Tage
		inert	8 Monate
	1b	an Luft	9 Tage
		inert	keine Zersetzung

Der Niederschlag wurde IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert. Er besteht in allen Fällen aus dem Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex **28** (Charakterisierung s. Kap. 6.5.4.1) und Triphenylphosphan bzw. Triphenylphosphanoxid. Die Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Lösungen werden im Folgenden unterteilt nach den einzelnen Olefinen und Alkinen aufgeführt.

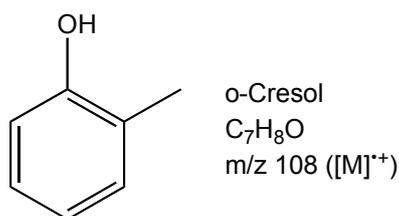
6.8.1 Reaktion mit 1-Hepten

6.8.1.1. o-Tolylkomplex [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] (1a) in 1-Hepten

GC/MS

3,8 min (1 %, o-Cresol), 6,1 min (1 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **11a**), 6,4 min (1 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 6,6 min (6 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 6,7 min (2 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 7,0 min (5 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 8,7 min (1 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 8,9 min (3 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,1 min (7 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,2 min (8 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,3 min (2 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,4 min (6 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,5 min (1 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 9,6 min (14 %, C₂₁H₄₀-Isomer), 12,6 min (33 %, Triphenylphosphanoxid).

o-Cresol (2-Methylphenol)

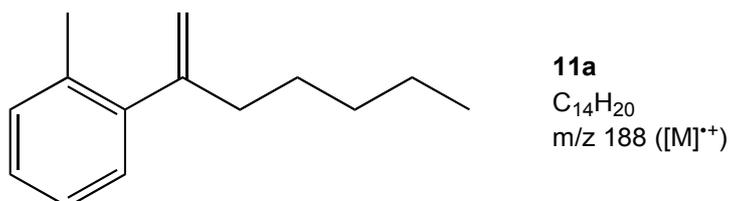


Retentionszeit: 3,8 min

MS (EI)

m/z 108 ([M]⁺, 100 %), 107 ([M-H]⁺, 87), 90 ([M-H₂O]⁺, 16), 79 ([M-C₂H₅]⁺, 26), 77 ([M-C₂H₇]⁺, 19)

2-(2-Methylphenyl)hept-1-en (11a)

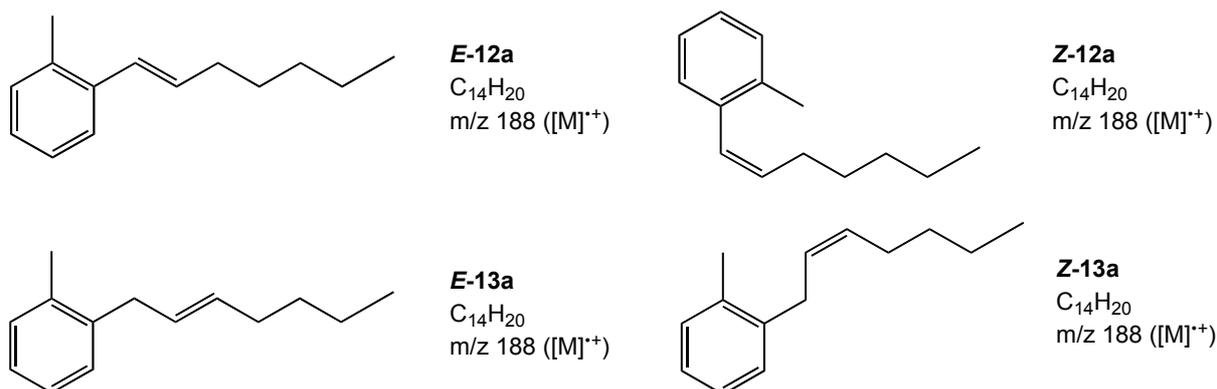


Retentionszeit: 6,1 min

MS (EI)

m/z 188 ($[M]^{++}$, 3 %), 173 ($[M-CH_3]^+$, 5), 145 ($[M-C_3H_7]^+$, 11), 132 ($[M-C_4H_8]^{++}$, 100), 131 ($[M-C_4H_9]^+$, 19), 117 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 32)

1-(2-Methylphenyl)hept-1-en (E-12a, Z-12a) und 1-(2-Methylphenyl)hept-2-en (E-13a, Z-13a)



Alle vier Isomere zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster, das sich nur in der relativen Intensität der Fragmente unterscheidet.^[67]

Retentionszeiten: 6,4; 6,6; 6,7 und 7,0 min

MS (EI)

m/z 188 ($[M]^{++}$, 58 %), 145 ($[M-C_3H_7]^+$, 14), 132 ($[M-C_4H_8]^{++}$, 12), 131 ($[M-C_4H_9]^+$, 100), 117 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 44)

(EI-Spektrum des Isomers mit der Retentionszeit 6,6 min)

Isomere mit der Summenformel C₂₁H₄₀ (14)

Acht Isomere wurden gefunden. Die EI-Spektren sind sich sehr ähnlich, sie unterscheiden sich nur in der Intensität der Fragmente.

Retentionszeiten: 8,7; 8,9; 9,1; 9,2; 9,3; 9,4; 9,5 und 9,6 min

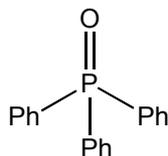
MS (EI)

m/z 292 ($[M]^{++}$, 100 %), 235 ($[M-C_4H_9]^+$, 27), 221 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 39), 207 ($[M-C_6H_{13}]^+$, 24), 193 ($[M-C_7H_{15}]^+$, 42), 165 ($[M-C_9H_{19}]^+$, 18), 152 ($[M-C_{10}H_{20}]^{++}$, 36), 151 ($[M-C_{10}H_{21}]^+$, 36), 138 ($[M-C_{11}H_{22}]^{++}$, 20), 137 ($[M-C_{11}H_{23}]^+$, 62), 123 ($[M-C_{12}H_{25}]^+$, 67), 110 ($[M-C_{13}H_{26}]^{++}$, 180)

29), 109 ([M-C₁₃H₂₇]⁺, 72), 97 ([M-C₁₄H₂₇]⁺, 23), 96 ([M-C₁₄H₂₈]⁺, 23), 95 ([M-C₁₄H₂₉]⁺, 94), 81 ([M-C₁₅H₃₁]⁺, 79), 67 ([M-C₁₆H₃₃]⁺, 65)

(EI-Spektrum des Isomers mit der Retentionszeit 9,6 min)

Triphenylphosphanoxid



Triphenylphosphanoxid
C₁₈H₁₅PO
m/z 278 ([M]⁺)

Retentionszeit: 12,6 min

MS (EI)

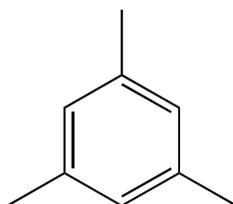
m/z 278 ([M]⁺, 40 %), 277 ([M-H]⁺, 100), 201 ([M-C₆H₅]⁺, 16), 199 ([M-C₆H₇]⁺, 20), 183 ([M-C₆H₇O]⁺, 17), 77 ([M-C₁₂H₁₀PO]⁺, 13)

6.8.1.2. Mesitylkomplex [Ni(L¹)MesPPh₃] (1b) in 1-Hepten

GC/MS

3,1 min (3 %, Mesitylen), 7,7 min (4 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **12b/13b**), 7,9 min (3 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **12b/13b**), 8,1 min (2 %, Mesitol), 8,2 min (7 %, *N,O*-Chelatligand **HL**¹), 10,5 min (15 %, Triphenylphosphan), 12,6 min (39 %, Triphenylphosphanoxid).

Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)



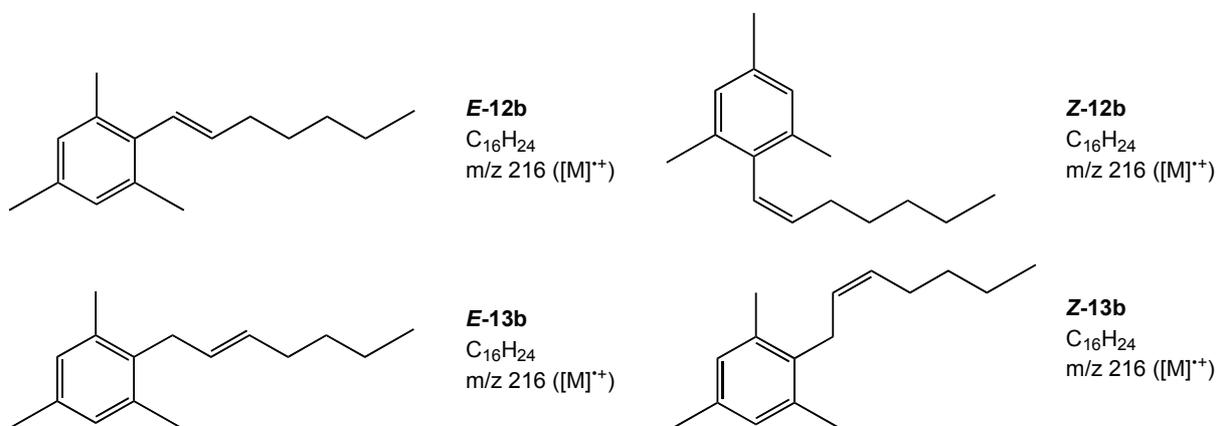
Mesitylen
C₉H₁₂
m/z 120 ([M]⁺)

Retentionszeit: 3,1 min

MS (EI)

m/z 120 ([M]⁺, 52 %), 119 ([M-H]⁺, 13), 105 ([M-CH₃]⁺, 100), 91 ([M-C₂H₅]⁺, 8), 77 ([M-C₃H₇]⁺, 8)

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)hept-1-en (*E*-12b, *Z*-12b) oder 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)hept-2-en (*E*-13b, *Z*-13b)



Zwei Isomere wurden gefunden. Aufgrund des Umlagerungsprozesses durch die Elektronenstoßionisierung können die Isomere nicht identifiziert werden, da die EI-Spektren sich nur in der Intensität der Fragmente unterscheiden.^[67]

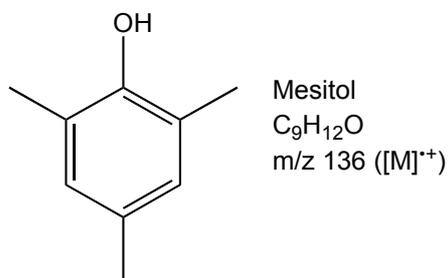
Retentionszeiten: 7,7 und 7,9 min

MS (EI)

m/z 216 ([M]⁺, 55 %), 201 ([M-CH₃]⁺, 16), 159 ([M-C₄H₉]⁺, 100), 145 ([M-C₅H₁₁]⁺, 58), 133 ([M-C₆H₁₁]⁺, 47), 120 ([M-C₇H₁₂]⁺, 39)

(EI-Spektrum des Isomers mit der Retentionszeit 7,7 min)

Mesitol (2,4,6-Trimethylphenol)

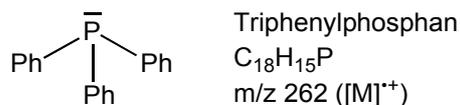


Retentionszeit: 8,1 min

MS (EI)

m/z 136 ([M]⁺, 100 %), 135 ([M-H]⁺, 7), 121 ([M-CH₃]⁺, 12)

Triphenylphosphan



Retentionszeit: 10,5 min

MS (EI)

m/z 262 ($[M]^{++}$, 100 %), 261 ($[M-H]^+$, 20), 185 ($[M-C_6H_5]^+$, 6), 183 ($[M-C_6H_7]^+$, 78), 108 ($[M-C_{12}H_{10}]^{++}$, 30)

6.8.1.3. Reaktion mit 1-Hepten unter Zusatz von Triphenylphosphan

Die Reaktionen mit einem Überschuss an Triphenylphosphan wurden wie oben beschrieben durchgeführt, abgesehen davon, dass 5 eq. Triphenylphosphan zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wurden.

o-Tolylkomplex $[Ni(L^1)(o-Tol)PPh_3]$ **1a** in 1-Hepten + 5 eq. Triphenylphosphan:

GC/MS

6,1 min (6 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **11a**), 6,4 min (3 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 6,6 min (22 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 6,7 min (10 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 7,0 min (16 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **12a/13a**), 12,6 min (22 %, Triphenylphosphanoxid).

6.8.2 Reaktion mit 1-Hexen

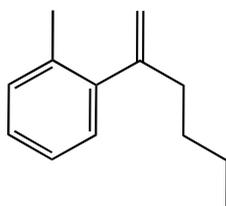
6.8.2.1. *o*-Tolylkomplex $[Ni(L^1)(o-Tol)PPh_3]$ (**1a**) in 1-Hexen

GC/MS

3,6 min (5 %, *o*-Cresol), 5,3 min (3 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **17a**), 5,6 min (2 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **18a/19a**), 5,9 min (18 %, β -Hydrideliminierungsprodukt

18a/19a), 6,0 min (7 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **18a/19a**), 6,2 min (14 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **18a/19a**), 12,6 min (29 %, Triphenylphosphanoxid).

2-(2-Methylphenyl)hex-1-en (**17a**)



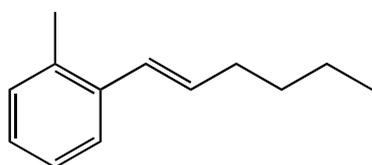
17a
 $C_{13}H_{18}$
 m/z 174 ($[M]^{++}$)

Retentionszeit: 5,3 min

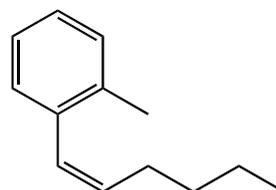
MS (EI)

m/z 174 ($[M]^{++}$, 7 %), 159 ($[M-CH_3]^+$, 12), 145 ($[M-C_2H_5]^+$, 14), 132 ($[M-C_3H_6]^{++}$, 100), 131 ($[M-C_3H_7]^+$, 15), 117 ($[M-C_4H_9]^+$, 51)

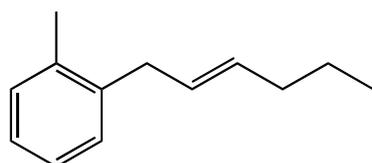
1-(2-Methylphenyl)hex-1-en (*E*-18a, *Z*-18a) und 1-(2-Methylphenyl)hex-2-en (*E*-19a, *Z*-19a)



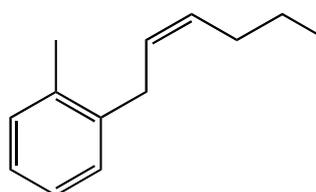
E-18a
 $C_{13}H_{18}$
 m/z 174 ($[M]^{++}$)



Z-18a
 $C_{13}H_{18}$
 m/z 174 ($[M]^{++}$)



E-19a
 $C_{13}H_{18}$
 m/z 174 ($[M]^{++}$)



Z-19a
 $C_{13}H_{18}$
 m/z 174 ($[M]^{++}$)

Alle vier Isomere zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster, das sich nur in der relativen Intensität der Fragmente unterscheidet.^[67]

Retentionszeiten: 5,3; 5,6; 5,9 und 6,2 min

MS (EI)

m/z 174 ($[M]^{++}$, 52 %), 159 ($[M-CH_3]^+$, 5), 145 ($[M-C_2H_5]^+$, 10), 132 ($[M-C_3H_6]^{++}$, 12), 131 ($[M-C_3H_7]^+$, 100), 117 ($[M-C_4H_9]^+$, 49)

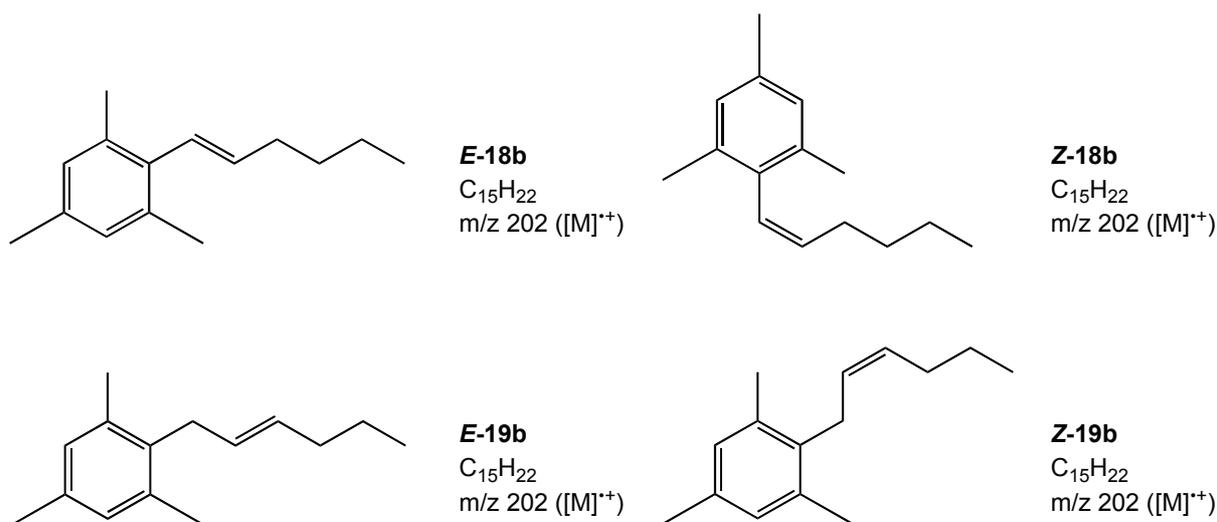
(EI-Spektrum des Isomers mit der Retentionszeit 5,9 min)

6.8.2.2. Mesitylkomplex $[Ni(L^1)MesPPh_3]$ (**1b**) in 1-Hexen

GC/MS

3,0 min (18 %, Mesitylen), 7,0 min (5 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **18b/19b**), 7,2 min (3 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **18b/19b**), 8,1 min (13 %, *N,O*-Chelatligand **HL¹**), 10,4 min (37 %, Triphenylphosphan), 12,3 min (13 %, Triphenylphosphanoxid).

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)hex-1-en (*E*-**18b**, *Z*-**18b**) oder 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)hex-2-en (*E*-**19b**, *Z*-**19b**)



Es wurden zwei Isomere gefunden.^[67]

Retentionszeiten: 7,0 und 7,2 min

MS (EI)

m/z 202 ($[M]^{++}$, 65 %), 187 ($[M-CH_3]^+$, 23), 159 ($[M-C_3H_7]^+$, 100), 145 ($[M-C_4H_9]^+$, 64)

(EI-Spektrum des Isomers mit der Retentionszeit 7,0 min)

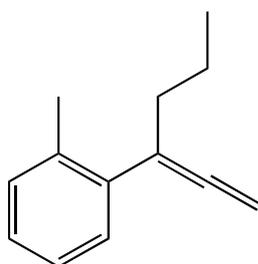
6.8.3 Reaktion mit 2-Hexin

6.8.3.1. o-Tolylkomplex [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] (1a) in 2-Hexin

GC/MS

3,8 min (7 %, o-Cresol), 5,7 min (20 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **20a**), 5,8 min (15 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **21a**), 6,4 min (8 %, **22a**, Umlagerungsprodukt aus **20a**), 12,5 min (9 %, Triphenylphosphanoxid).

3-(2-Methylphenyl)-1,2-hexadien (**20a**)



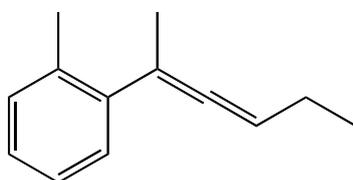
20a
C₁₃H₁₆
m/z 172 ([M]⁺)

Retentionszeit: 5,7 min

MS (EI)

m/z 172 ([M]⁺, 2 %), 157 ([M-CH₃]⁺, 4), 144 ([M-C₂H₄]⁺, 16), 143 ([M-C₂H₅]⁺, 26), 129 ([M-C₃H₇]⁺, 100), 115 ([M-C₄H₉]⁺, 22)

2-(2-Methylphenyl)-2,3-hexadien (**21a**)



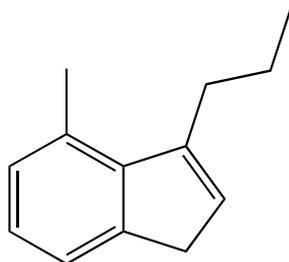
21a
C₁₃H₁₆
m/z 172 ([M]⁺)

Retentionszeit: 5,8 min

MS (EI)

m/z 172 ([M]⁺, 2 %), 157 ([M-CH₃]⁺, 12), 144 ([M-C₂H₄]⁺, 14), 143 ([M-C₂H₅]⁺, 100), 129 ([M-C₃H₇]⁺, 28), 115 ([M-C₄H₉]⁺, 24)

4-Methyl-3-propyl-1*H*-inden (22a)



22a
C₁₃H₁₆
m/z 172 ([M]⁺)

Retentionszeit: 6,4 min

MS (EI)

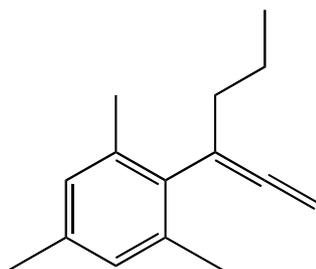
m/z 172 ([M]⁺, 64 %), 157 ([M-CH₃]⁺, 12), 144 ([M-C₂H₄]⁺, 9), 143 ([M-C₂H₅]⁺, 53), 129 ([M-C₃H₇]⁺, 100), 115 ([M-C₄H₉]⁺, 37)

6.8.3.2. Mesitylkomplex [Ni(L¹)MesPPh₃] (1b) in 2-Hexin

GC/MS

3,0 min (2 %, Mesityl), 6,71 min (12 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **20b**), 6,73 min (8 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **21b**), 12,6 min (43 %, Triphenylphosphanoxid).

3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,2-hexadien (20b)



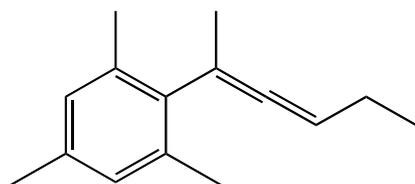
20b
C₁₅H₂₀
m/z 200 ([M]⁺)

Retentionszeit: 6,71 min

MS (EI)

m/z 200 ([M]⁺, 9 %), 171 ([M-C₂H₅]⁺, 35), 157 ([M-C₃H₇]⁺, 100), 142 ([M-C₄H₁₀]⁺, 38)

2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2,3-hexadien (21b)



21b
C₁₅H₂₀
m/z 200 ([M]⁺)

Retentionszeit: 6,73 min

MS (EI)

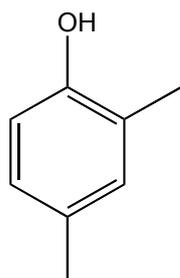
m/z 200 ([M]⁺, 7 %), 185 ([M-CH₃]⁺, 17), 171 ([M-C₂H₅]⁺, 100), 157 ([M-C₃H₇]⁺, 27), 156 ([M-C₃H₈]⁺, 64)

6.8.3.3. o,p-Xylylkomplex [Ni(L¹)(o,p-Xyl)PPh₃] (1c) in 2-Hexin

GC/MS

4,8 min (7 %, 2,4-Dimethylphenol), 6,25 min (2 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **20c**), 6,32 min (2 %, β-Hydrideliminierungsprodukt **21c**), 6,97 min (1 %, **22c**, Umlagerungsprodukt aus **20c**), 12,3 min (45 %, Triphenylphosphanoxid).

2,4-Dimethylphenol



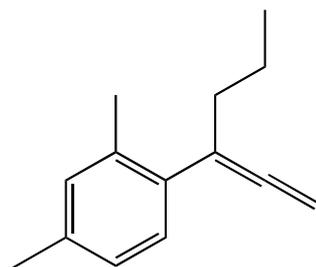
2,4-Dimethylphenol
C₈H₁₀O
m/z 122 ([M]⁺)

Retentionszeit: 4,8 min

MS (EI)

m/z 122 ([M]⁺, 97 %), 121 ([M-H]⁺, 51), 107 ([M-CH₃]⁺, 100), 91 ([M-C₂H₇]⁺, 19), 77 (Ph, 25)

3-(2,4-Dimethylphenyl)-1,2-hexadien (20c)



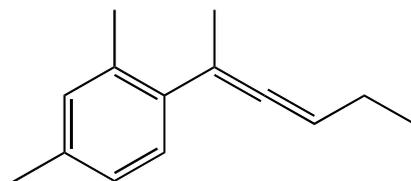
20c
C₁₄H₁₈
m/z 186 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 6,25 min

MS (EI)

m/z 186 ([M]⁺⁺, 4 %), 158 ([M-C₂H₄]⁺⁺, 11), 157 ([M-C₂H₅]⁺, 19), 143 ([M-C₃H₇]⁺, 100), 129 ([M-C₄H₉]⁺, 18), 128 ([M-C₄H₁₀]⁺⁺, 52), 115 ([M-C₅H₁₁]⁺, 15)

2-(2,4-Dimethylphenyl)-2,3-hexadien (21c)



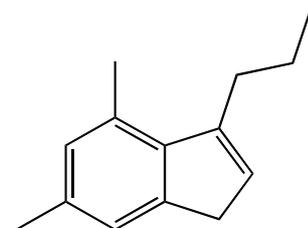
21c
C₁₄H₁₈
m/z 186 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 6,32 min

MS (EI)

m/z 186 ([M]⁺⁺, 2 %), 171 ([M-CH₃]⁺, 8), 158 ([M-C₂H₄]⁺⁺, 13), 157 ([M-C₂H₅]⁺, 100), 143 ([M-C₃H₇]⁺, 17), 142 ([M-C₃H₈]⁺⁺, 56), 129 ([M-C₄H₉]⁺, 13), 128 ([M-C₄H₁₀]⁺⁺, 16), 115 ([M-C₅H₁₁]⁺, 14)

4,6-Dimethyl-3-propyl-1H-inden (22c)



22c
C₁₄H₁₈
m/z 186 ([M]⁺⁺)

Retentionszeit: 6,97 min

MS (EI)

m/z 186 ($[M]^{++}$, 100 %), 171 ($[M-CH_3]^+$, 34), 157 ($[M-C_2H_5]^+$, 48), 143 ($[M-C_3H_7]^+$, 93), 142 ($[M-C_3H_8]^{++}$, 55), 129 ($[M-C_4H_9]^+$, 41), 128 ($[M-C_4H_{10}]^{++}$, 62), 115 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 34)

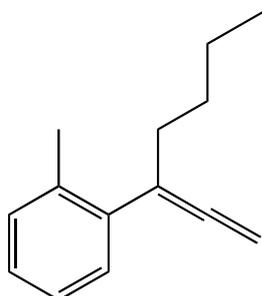
6.8.4 Reaktion mit 2-Heptin

6.8.4.1. o-Tolylkomplex $[Ni(L^1)(o-Tol)PPh_3]$ (1a) in 2-Heptin

GC/MS

6,18 min (6 %, β -Hydrideliminierungsprodukt **23a**), 6,24 min (5 %; β -Hydrideliminierungsprodukt **24a**), 6,9 min (1 %, **25a**, Umlagerungsprodukt aus **23a**), 12,3 min (14 %, Triphenylphosphanoxid).

3-(2-Methylphenyl)-1,2-heptadien (**23a**)



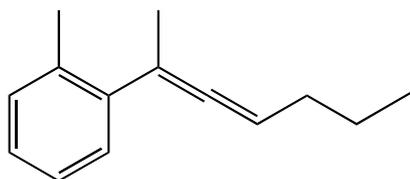
23a
 $C_{14}H_{18}$
m/z 186 ($[M]^{++}$)

Retentionszeit: 6,18 min

MS (EI)

m/z 186 ($[M]^{++}$, 2 %), 171 ($[M-CH_3]^+$, 2), 157 ($[M-C_2H_5]^+$, 3), 144 ($[M-C_3H_6]^{++}$, 48), 143 ($[M-C_3H_7]^+$, 18), 129 ($[M-C_4H_9]^+$, 100), 128 ($[M-C_4H_{10}]^{++}$, 47)

2-(2-Methylphenyl)-2,3-heptadien (**24a**)



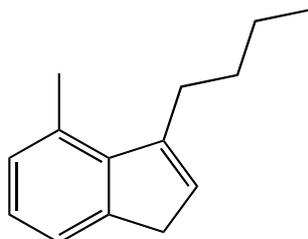
24a
 $C_{14}H_{18}$
m/z 186 ($[M]^{++}$)

Retentionszeit: 6,24 min

MS (EI)

m/z 186 ($[M]^{+}$, 1 %), 171 ($[M-CH_3]^{+}$, 3), 157 ($[M-C_2H_5]^{+}$, 6), 144 ($[M-C_3H_6]^{+}$, 14), 143 ($[M-C_3H_7]^{+}$, 100), 129 ($[M-C_4H_9]^{+}$, 25), 128 ($[M-C_4H_{10}]^{+}$, 45)

4-Methyl-3-butyl-1H-inden (25a)



25a

$C_{14}H_{18}$

m/z 186 ($[M]^{+}$)

Retentionszeit: 6,9 min

MS (EI)

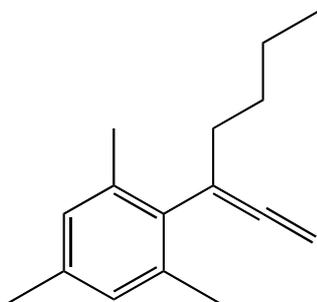
m/z 186 ($[M]^{+}$, 37 %), 171 ($[M-CH_3]^{+}$, 2), 157 ($[M-C_2H_5]^{+}$, 2), 144 ($[M-C_3H_6]^{+}$, 10), 143 ($[M-C_3H_7]^{+}$, 32), 129 ($[M-C_4H_9]^{+}$, 100), 128 ($[M-C_4H_{10}]^{+}$, 50)

6.8.4.2. Mesitylkomplex $[Ni(L^1)MesPPh_3]$ (1b) in 2-Heptin

GC/MS

7,13 min (7 %, β -Hydrideliminierungsprodukte **23b** und **24b**, Signale nicht sauber getrennt), 12,3 min (13 %, Triphenylphosphanoxid).

3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,2-heptadien (23b)



23b

$C_{16}H_{22}$

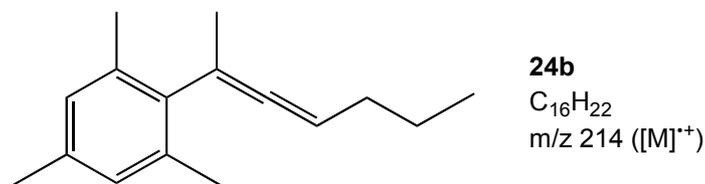
m/z 214 ($[M]^{+}$)

Retentionszeit: 7,13 min

MS (EI)

m/z 214 ($[M]^{++}$, 9 %), 199 ($[M-CH_3]^+$, 10), 185 ($[M-C_2H_5]^+$, 3), 172 ($[M-C_3H_6]^{++}$, 42), 171 ($[M-C_3H_7]^+$, 76), 157 ($[M-C_4H_9]^+$, 100), 156 ($[M-C_4H_{10}]^{++}$, 39)

2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2,3-heptadien (24b)



Retentionszeit: 7,13 min

MS (EI)

m/z 214 ($[M]^{++}$, 4 %), 199 ($[M-CH_3]^+$, 10), 172 ($[M-C_3H_6]^{++}$, 34), 171 ($[M-C_3H_7]^+$, 100), 157 ($[M-C_4H_9]^+$, 91), 156 ($[M-C_4H_{10}]^{++}$, 51)

6.8.5 Reaktion mit Cyclopenten

6.8.5.1. o-Tolylkomplex $[Ni(L^1)(o-Tol)PPh_3]$ (1a) in Cyclopenten

GC/MS

3,8 min (3 %, o-Cresol), 12,6 min (21 %, Triphenylphosphanoxid).

6.8.5.2. Mesitylkomplex $[Ni(L^1)MesPPh_3]$ (1b) in Cyclopenten

GC/MS

7,3 min (3 %, Mesityl), 12,6 min (19 %, Triphenylphosphanoxid).

6.8.5.3. NMR-Experiment zur Insertion von Cyclopenten in die Nickel-Kohlenstoffbindung

29,8 mg (0,0417 mmol) $[Ni(L^1)(o-Tol)PPh_3]$ **1a** werden in einem NMR-Röhrchen in 0,6 mL entgastem Benzol- d_6 unter Stickstoff gelöst und mit 0,1 mL (1 mmol) getrockne-

192

tem, entgastem Cyclopenten versetzt. Die Reaktion wird über mehrere Wochen mit ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Es zeigt sich keine Änderung im Verlauf der Reaktionszeit.

6.8.6 Reaktion mit Cyclohexen

6.8.6.1. o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (**1a**) in Cyclohexen

GC/MS

3,8 min (5 %, o-Cresol), 12,5 min (15 %, Triphenylphosphanoxid).

6.8.6.2. Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (**1b**) in Cyclohexen

GC/MS

3,1 min (12 %, Mesitol), 8,2 min (11 %, *N,O*-Chelatligand HL^1), 10,5 min (55 %, Triphenylphosphan), 12,6 min (13 %, Triphenylphosphanoxid).

6.9 Zersetzung der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (**1a**) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (**1b**) im Gaschromatographen

6.9.1 Zersetzung der Katalysatorkomplexe $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (**1a**) und $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ (**1b**) auf der GC-Säule

1,2 mg $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** und 1,2 mg $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** wurden in je 1 mL Toluol p.a. gelöst und direkt im Anschluss mit GC/MS vermessen. Zur Kontrolle wurde außerdem je ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

[Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] **1a**

GC/MS

8,2 min (49 %, *N,O*-Chelatligand **HL**¹), 10,5 min (15 %, Triphenylphosphan).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, o.L.)

27,6 ppm (unzersetzter Komplex **1a**)

[Ni(L¹)MesPPh₃] **1b**

GC/MS

3,1 min (45 %, Mesitylen), 8,2 min (31 %, *N,O*-Chelatligand **HL**¹), 10,5 min (12 %, Triphenylphosphan).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, o.L.)

24,5 ppm (unzersetzter Komplex **1b**)

6.9.2 Zersetzung der Katalysatorkomplexe [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] (**1a**) und [Ni(L¹)MesPPh₃] (**1b**) mit Kieselsäure

6.9.2.1. [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] (**1a**) und [Ni(L¹)MesPPh₃] (**1b**) in Toluol

Ein kleiner Löffelspatel [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] **1a** bzw. ein kleiner Löffelspatel [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** werden in je einem 50mL-Einhalskolben in 5 mL Toluol p.a. gelöst, mit je anderthalb Spateln Kieselsäure 60 (für Säulenchromatographie) versetzt und gerührt. Da nach 3 h keine Änderung der Farbe auftrat, wurden beide Lösungen unter Rückfluss erhitzt, um die Bedingungen auf der Gaschromatographiesäule zu simulieren. Die Lösung mit dem o-Tolylkomplex entfärbte sich bereits nach 30 min, während die Lösung mit dem Mesitylkomplex auch nach 5,5 h noch keine Farbänderung zeigte.

o-Tolylkomplex [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] **1a**

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, o.L.)

-4,4 (Triphenylphosphan, kein Signal für **1a**, außerdem schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, was auf die Entstehung des paramagnetischen Bis(*N,O*-chelatlignand)-nickelkomplexes **28** hindeutet)

GC/MS

3,8 min (5 %, o-Cresol), 10,5 min (16 %, Triphenylphosphan), 12,5 min (30 %, Triphenylphosphanoxid).

6.9.2.2. Mesitylkomplex [Ni(L¹)MesPPh₃] (1b) in Mesitylen

In einem 50mL-Einhalskolben wird ein kleiner Löffelspatel [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** in 5 mL Mesitylen gelöst, mit anderthalb Spateln Kieselsäure versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach 30 min beginnt die Lösung sich zu entfärben.

6.9.3 Zersetzung des Katalysatorkomplexes [Ni(L¹)(o-Tol)PPh₃] (1a) ohne Kieselsäure

Ein kleiner Löffelspatel o-Tolylkomplex wird in einem 50mL-Einhalskolben in 5 mL Toluol p.a. gelöst und 6 h lang unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe, klare Lösung verändert sich nicht, erst nach dem Abkühlen zeigt sich, dass die Lösung sich fast vollständig entfärbt hat.

GC/MS

3,8 min (7 %, o-Cresol), 8,2 min (1 %, *N,O*-Chelatligand HL¹), 10,5 min (6 %, Triphenylphosphan), 12,5 min (55 %, Triphenylphosphanoxid).

6.10 Versuche mit dem Bis(*N,O*-chelatlignand)komplex Ni(L¹)₂ (28)

6.10.1 Lösungsversuch mit dem Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplex (28) durch zusätzliche Nickel(II)ionen

In einem 50mL-Kolben werden 0,06 g (0,5 mmol) wasserfreies Nickeldichlorid in 10 mL Methanol p.a. durch Erhitzen unter Rückfluss gelöst, wobei eine hellgrüne Lösung entsteht. Dazu gibt man 0,3 g (0,5 mmol) **28** und rührt. Ein Teil von **28** löst sich, der

größte jedoch nicht. Auch eine erneute Zugabe von 1 eq. Nickeldichlorid ändert daran nichts.

Der amorphe $\text{Ni(L}^1\text{)}_2$ **28** lässt sich durch Zugabe von zusätzlichen Nickelionen nicht auflösen.

6.10.2 Nachweis des Nickel(II)-Ions in **28 mit Diacetyldioxim**

- **28** amorph

In einem Reagenzglas mit 5 mL Methanol und 5 mL demineralisiertem Wasser wird ein kleiner Löffelspatel **28** gelöst. Dazu gibt man 1 mL konzentrierten Ammoniak und 2 mL Diacetyldioxim-Lösung (1% in Ethanol), wobei die klare farblose Lösung gelblich wird. Innerhalb weniger Minuten entsteht beim Durchmischen ein roter, flockiger Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim.

- **28** kristallin

In einem Reagenzglas wird ein kleiner Löffelspatel kristalliner, dunkelvioletter **28** in 7 mL Methanol p.a. suspendiert und mit 1 mL konzentrierten Ammoniak und 2 mL Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Durchmischen der Lösung führt nicht zu einer Farbänderung, nach 1,5 h hat der Kristall jedoch seine Farbe von dunkelviolettschwarz zu rot geändert.

6.10.3 Nachweis von **28 mit Dicaetyldioxim in den Lösungen aus der Reaktion der Komplexe mit Olefinen und Alkinen**

Ein kleiner Teil der abfiltrierten oder abdekantierten Lösung aus den Reaktionen der Komplexe **1a** und **1b** mit Olefinen und Alkinen wird mit konzentriertem Ammoniak und Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Je nachdem, wie gut die Abtrennung des Feststoffs (**28**) war, bildet sich eine orangefarbene Färbung oder ein roter Niederschlag.

6.10.4 Umsetzung von Nickeldichlorid mit dem *N,O*-Chelatliganden HL¹ ohne Base

In einem 50mL-Kolben werden 0,2 g (0,5 mmol) *N,O*-Chelatligand HL¹ in 20 mL Methanol p.a. gelöst und mit 0,03 g (0,25 mmol) Nickeldichlorid versetzt. Dabei entsteht eine trübe, gelbe Suspension, die nach 4 Tagen Rühren zu einer hellgelbgrünen Lösung wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck und Trocknen im Hochvakuum erhält man einen hellgelben Feststoff. Die IR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse ergibt keinerlei Umsetzung. Auch nach erneutem Lösen und Erhitzen unter Rückfluss ist keine Reaktion festzustellen. Das gleiche ist zu beobachten, wenn man als Lösungsmittel Wasser verwendet.

6.11 Verhalten der Komplexe 1a und 1b gegenüber Wasser

6.11.1 Komplexe in Wasser

In je einem 25mL-Kolben wird ein kleiner Löffelspatel [Ni(L¹)(*o*-Tol)PPh₃] **1a** bzw. [Ni(L¹)MesPPh₃] **1b** in je 5 mL vollentsalztem Wasser gerührt. Die beiden Komplexe lösen sich nicht und bleiben daher an der Wasseroberfläche.

Auch nach mehreren Wochen zeigt sich keine Änderung.

o-Tolylkomplex **1a**:

IR (KBr) des Feststoffs: **1a**

MS (EI) des Feststoffs: **1a**, Ni(L¹)₂ **28**, PPh₃

Mesitylkomplex **1b**:

IR (KBr) des Feststoffs: **1b**

MS (EI) des Feststoffs: **1b**, Ni(L¹)₂ **28**, PPh₃

6.11.2 Komplexe in Wasser/Tetrahydrofuran

In je einem 25mL-Einhalskolben wird ein kleiner Löffelspatel $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** bzw. $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPh}_3]$ **1b** in je 5 mL Tetrahydrofuran p.a. gelöst, mit je 2,5 mL vollentsalztem Wasser versetzt und gerührt. Beide Lösungen sind klar und gelb. Nach zwei Wochen sind die Lösungen heller geworden, am Kolbenrand bildet sich ein heller Feststoff. Nach mehreren Wochen haben sich beide Lösungen entfärbt, die Reaktion mit **1a** führte zu einem hellgrauen Niederschlag, die mit **1b** zu einem gelblichen.

o-Tolylkomplex **1a**:

IR (KBr) des Feststoffs: $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28**

MS (EI) des Feststoffs: PPh_3 , $\text{O}=\text{PPh}_3$

Mesitylkomplex **1b**:

IR (KBr) des Feststoffs: **1b**

MS (EI) des Feststoffs: $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28**, PPh_3

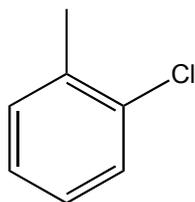
6.12 Zersetzung in Chloroform

Ein kleiner Spatel $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ **1a** wird in 5 mL Chloroform gelöst. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Nach drei Tagen ist ein weißer Niederschlag ausgefallen, nach 25 Tagen ist die Lösung vollständig farblos.

GC/MS

2,9 min (6 %, 2-Chlortoluol), 3,9 min (7 %, o-Cresol), 8,2 min (5 %, *N,O*-Chelatligand **HL**¹), 10,5 min (4 %, Triphenylphosphan), 12,5 min (73 %, Triphenylphosphanoxid).

2-Chlortoluol



2-Chlortoluol
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$
 m/z 126 ($[\text{M}]^+$)

Retentionszeit: 2,9 min

MS (EI)

m/z 126 ($[M]^{+}$, 59 %), 91 ($[M-Cl]^{+}$, 100), 90 ($[M-HCl]^{+}$, 16), 89 ($[M-H_2Cl]^{+}$, 20), 65 (9), 63 (11), 51 (3), 39 (5)

(Isotopenmuster: $126^{12}C^{35}Cl$, $127^{13}C^{35}Cl$, $128^{12}C^{37}Cl$, $129^{13}C^{37}Cl$, 100:8:32:3)

6.13 Mechanistische Untersuchungen zur Insertion von Kohlenmonoxid

6.13.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

Um die Insertion von Kohlenmonoxid in den Katalysatorkomplex verfolgen zu können, wird ein NMR-Röhrchen, das 5-6 mg des zu untersuchenden Komplexes (**1a**, **1b** oder **1c**) enthält, in einem Schlenkrohr platziert. Nach mehrfachem Sekurieren des Schlenkrohrs wird im Stickstoffgegenstrom 1,0 mL des gewünschten Olefins in das NMR-Röhrchen gefüllt. Anschließend wird der Deckel im Stickstoffgegenstrom gegen einen durchbohrten Schraubverschluss, der mit einer Gummidichtung verschlossen ist, ausgetauscht. Durch diese Gummidichtung wird eine Edelstahlkanüle bis auf den Boden des NMR-Röhrchens geführt. Die Kanüle ist über eine Spritze mit Dreiwegehahn und einen Gewebeschlauch an einen LINDE-Gasballon, der mit Kohlenmonoxid befüllt wurde, angeschlossen, so dass CO durch die Lösung geleitet werden kann. Dabei wird der Überdruck über den Dreiwegehahn an der Kanüle abgelassen. Beim Einleiten des COs muss darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht durch den Kapillareffekt in den Schlauch gesogen wird. Alle 20 min wird ein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ohne Lock aufgenommen. Nach Beenden der Reaktion wird die Lösung mit GC/MS-Spektroskopie untersucht. Eventueller Niederschlag wird abfiltriert und mittels IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert.

6.13.2 Tetrachlorethen

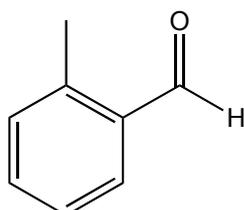
6.13.2.1. o-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Tetrachlorethen

Die anfangs gelbe Lösung ist nach vierzigminütigem Einleiten von Kohlenmonoxid deutlich heller und nur noch blassgelb. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen eine Hochfeldverschiebung um 1 ppm, allerdings ist das Signal-Rausch-Verhältnis durch Bildung des paramagnetischen Bis(*N,O*-chelatlignand)nickelkomplexes **28** nach kurzer Zeit so schlecht, dass kein Signal mehr zu erkennen ist. Nach drei Tagen ist die Lösung vollständig entfärbt und enthält einen hellen Niederschlag.

GC/MS der Lösung

9,9 min (12 %, o-Tolylaldehyd), 12,5 min (81 %, Triphenylphosphanoxid).

o-Tolylaldehyd



o-Tolylaldehyd
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$
 m/z 120 ($[\text{M}]^{++}$)

Retentionszeit: 9,9 min

MS (EI)

m/z 120 ($[\text{M}]^{++}$, 9), 119 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 100), 118 ($[\text{M}-\text{H}_2]^+$, 12), 91 ($[\text{M}-\text{CHO}]^+$, 26), 65 (9)

MS (EI) des Niederschlags: $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28**, $\text{O}=\text{PPh}_3$

6.13.2.2. Mesitylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{MesPPH}_3]$ (1b) in Tetrachlorethen

Längeres Einleiten von Kohlenmonoxid führt nicht zu einer Farbänderung der gelben Lösung. Erst nach zweistündigem Einleiten von CO ist in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses festzustellen.

Stehenlassen über 22 Tage führt zu einer vollständigen Entfärbung der Lösung und Bildung eines hellen Niederschlags.

6.13.2.3. *o,p*-Xylylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o,p-Xyl})\text{PPh}_3]$ (1c) in Tetrachlorethen

Nach einer Stunde Einleiten von Kohlenmonoxid ist die Lösung bereits deutlich heller. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nach einer halben Stunde eine Hochfeldverschiebung um 0,6 ppm zu erkennen, nach einer Stunde ist kein Signal mehr zu sehen.

6.13.3 *o*-Tolylkomplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{o-Tol})\text{PPh}_3]$ (1a) in Allylbromid

Bereits nach zehnminütigem Einleiten von CO färbt sich die Lösung hellgrün und wird trüb. Das Signal-Rausch-Verhältnis des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist schlecht, lediglich bei -4 ppm ist ein kleines Signal zu erkennen, das auf freigesetztes Triphenylphosphan hindeutet.

MS (EI) des Niederschlags: $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ **28**, PPh_3 , $\text{O}=\text{PPh}_3$

6.14 Kristallstrukturdaten

6.14.1 Nickelkomplex mit am N *p*-tolylsubstituiertem *N,O*-Chelatliganden $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{MesPPh}_3]$ (36)

Empirical formula	$\text{C}_{42} \text{H}_{36} \text{F}_7 \text{N}_2 \text{Ni O P}$
Formula weight	807.41
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 18.4963(14) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 9.7145(5) \text{ Å}$ $\beta = 112.702(8)^\circ$.

	$c = 23.3337(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3867.8(5) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.387 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹
F(000)	1664
Crystal size	? x ? x ? mm ³
Theta range for data collection	1.89 to 25.00°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -11 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	38412
Independent reflections	6796 [R(int) = 0.0436]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6796 / 0 / 492
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0976
R indices (all data)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0996
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.267 e.Å ⁻³

6.14.2 Nickelkomplex mit Diisopropylphenylsubstituent am N [Ni(L⁴)MesPPh₃]

(38)

Empirical formula	C ₄₇ H ₄₆ F ₇ N ₂ Ni O P
Formula weight	877.52
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 8.7848(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 24.0943(11) \text{ \AA}$ $\beta = 90.238(7)^\circ$. $c = 20.5360(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	4346.7(4) \AA^3

Z	4
Density (calculated)	1.341 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.550 mm ⁻¹
F(000)	1824
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°.
Index ranges	-10<=h<=10, -28<=k<=28, -24<=l<=24
Reflections collected	34031
Independent reflections	7605 [R(int) = 0.0605]
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7605 / 0 / 536
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1331
R indices (all data)	R1 = 0.0996, wR2 = 0.1395
Largest diff. peak and hole	1.165 and -0.637 e.Å ⁻³

6.14.3 Nickelkomplex mit Tri-n-butylphosphan [Ni(L¹)MesP(n-Bu)₃] (39)

Empirical formula	C ₃₁ H ₄₄ F ₇ N ₂ Ni O P
Formula weight	683.36
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.0021(6) Å α = 90°. b = 16.6042(11) Å β = 104.344(6)°. c = 18.4725(10) Å γ = 90°.
Volume	3566.5(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.650 mm ⁻¹

F(000)	1432
Crystal size	0.40 x 0.35 x 0.30 mm ³
Theta range for data collection	2.14 to 25.99°.
Index ranges	-14<=h<=13, -20<=k<=20, -22<=l<=22
Reflections collected	24162
Independent reflections	6949 [R(int) = 0.0550]
Completeness to theta = 25.99°	99.0 %
Max. and min. transmission	0.8289 and 0.7810
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6949 / 0 / 393
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1085
R indices (all data)	R1 = 0.1196, wR2 = 0.1115
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.225 e.Å ⁻³

6.14.4 Nickelkomplex mit Triethylphosphit [Ni(L¹)MesP(OEt)₃] (40)

Empirical formula	C ₂₅ H ₃₂ F ₇ N ₂ Ni O ₄ P
Formula weight	647.21
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triklin
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.7103(7) Å α = 79.190(8)°. b = 11.7232(8) Å β = 76.418(8)°. c = 14.4679(11) Å γ = 69.264(8)°.
Volume	1487.30(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.782 mm ⁻¹
F(000)	668
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³
Theta range for data collection	2.24 to 25.00°.

Index ranges	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -17<=l<=17
Reflections collected	20560
Independent reflections	4971 [R(int) = 0.0466]
Completeness to theta = 25.00°	94.9 %
Max. and min. transmission	0.7992 and 0.7992
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4971 / 0 / 394
Goodness-of-fit on F ²	1.668
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1545
R indices (all data)	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1573
Largest diff. peak and hole	1.094 and -0.478 e.Å ⁻³

6.14.5 Nickelkomplex mit Cyclohexyldiphenylphosphan [Ni(L¹)MesPCyPh₂] (43)

Empirical formula	C ₃₇ H ₃₈ F ₇ N ₂ Ni O P
Formula weight	749.35
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.9207(7) Å α = 78.645(10)°. b = 13.4244(11) Å β = 74.442(9)°. c = 14.4237(11) Å γ = 78.768(9)°.
Volume	1793.7(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.388 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.654 mm ⁻¹
F(000)	776
Crystal size	0.49 x 0.20 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	1.98 to 25.00°.
Index ranges	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -17<=l<=17
Reflections collected	24121

Independent reflections	6128 [R(int) = 0.0776]
Completeness to theta = 25.00°	97.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6128 / 0 / 445
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1022
R indices (all data)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1048
Largest diff. peak and hole	0.549 and -0.227 e.Å ⁻³

7. Literaturverzeichnis

- [1] L. J. GOOßEN, W. R. THIEL, *Sommerakademie der Studienstiftung des deutschen Volkes*, Rot an der Rot, **23. August - 5. September 2009**.
- [2] M. POLIAKOFF, J. M. FITZPATRICK, T. R. FARREN, P. T. ANASTAS, *Science* **2002**, *297*, 807-810.
- [3] P. T. ANASTAS, M. M. KIRCHHOFF, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694.
- [4] R. A. SHELDON, *Chem. Commun.* **2008**, 3352-3365.
- [5] S. L. Y. TANG, R. L. SMITH, M. POLIAKOFF, *Green Chem.* **2005**, *7*, 761-762.
- [6] A. BEHR, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**
- [7] B. AUCH-SCHWELK, C. KOHLPAINTNER, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 306-312.
- [8] J. M. THOMAS, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963-989.
- [9] C. E. ASH, *Intern. J. Polymeric Mater.* **1995**, *30*, 1-13.
- [10] N. ALPEROWICZ, *Chem. Week* **1995**, *22*.
- [11] AllBusiness, <http://www.allbusiness.com/manufacturing/chemical-manufacturing-paint/351042-1.html> **1999**, 1. November 2009
- [12] <http://www.victrex.com/de/index.php> 27. Oktober 2009
- [13] AvaSpire,
<http://www.solvayadvancedpolymers.com/products/bybrand/ava/0,,39849-2-0,00.htm> 27. Oktober 2009
- [14] KetaSpire,
<http://www.solvayadvancedpolymers.com/products/bybrand/keta/0,,47029-2-0,00.htm> 27. Oktober 2009
- [15] Vestakeep, <http://www.vestakeep.de/product/vestakeep/de/Pages/default.aspx> 27. Oktober 2009
- [16] A. SOMMAZZI, F. GARBASSI, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1547-1605.
- [17] C. BIANCHINI, A. MELI, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 35-66.
- [18] A. S. ABU-SURRAH, B. RIEGER, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 165-177.
- [19] W. KLÄUI, J. BONGARDS, G. J. REIß, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4077-4079.
- [20] B. J. LOMMERTS, E. A. KLOP, J. AERTS, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B* **1993**, *31*, 1319-1330.
- [21] G. H. HARTLEY, J. E. GUILLET, *Macromolecules* **1968**, *1*, 165-170.

- [22] F. Y. XU, J. C. W. CHIEN, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3485-3489.
- [23] FROST & SULLIVAN, Innovations in the Engineering Plastics Market, Report B 256, **2004**.
- [24] SRI International, <http://www.sri.com/rd/carilon.pdf> **2002**, 24. Oktober 2009
- [25] Universität Ulm, http://www.uni-ulm.de/aktuelles/aktuelles_thema/aktuell0509/index.html **2005**, 1. November 2009
- [26] ICIS Chemical Business, <http://www.icis.com/Articles/1999/10/18/96989/Ketonex-sale-at-advanced-stage-but-no-price-agreed.html> 1. November 2009
- [27] Plastics News, Shell axing Carilon engineering resin line, <http://www.highbeam.com/doc/1G1-59596726.html> **2000**, 22. Oktober 2009
- [28] A. SEN, *Catalytic Synthesis of Alkene-Carbon Monoxide Copolymers and Cooligomers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**
- [29] SRI International, SRI International Licenses High Performance Polymer Technology to Asahi Kasei Fibers, <http://www.sri.com/news/releases/101106.html> 23. Oktober 2009
- [30] AsahiKASEI, Cyberlon Polyketon fiber, <http://www.asahi-kasei.co.jp/fibers/cyberlon/what.html> 23. Oktober 2009
- [31] AsahiKASEI, Growth Action - 2010, Strategic Advances for Growth, <http://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/ir/presentation/071206e.pdf> 23. Oktober 2009
- [32] E. DRENT, Shell Internationale Research Maatschappij B.V., EP 121965, **1984**.
- [33] E. DRENT, P. H. M. BUDZELAAR, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663-681.
- [34] E. DRENT, J. A. M. V. BROEKHOVEN, M. J. DOYLE, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235-251.
- [35] E. DRENT, M. C. T. DE KOCK, Shell Oil Company, US 5688909, **1997**.
- [36] M. M. GEUZE, Shell Internationale Research Maatschappij B.V., EP 0336459B1, **1989**.
- [37] N. A. COOLEY, BP Chemicals Ltd., EP 0592531B1, **1994**.
- [38] N. J. STEWART, BP Chemicals Ltd., EP 0759453B1, **1997**.
- [39] R. TANIGUCHI, J. KATO, T. KOMATSU, Asahi Kasei Fibers Corporation, EP 1460097B1, **2004**.

- [40] W. KEIM, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235-244.
- [41] Y. TAMARU, *Modern Organonickel Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**
- [42] E. F. LUTZ, *J. Chem. Edu.* **1986**, *63*, 202-203.
- [43] R. H. CRABTREE, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2. Auflage, Wiley-Interscience, New York, **1994**, S. 174.
- [44] F. A. HICKS, M. BROOKHART, *Organometallics* **2001**, *20*, 3217-3219.
- [45] J. C. JENKINS, M. BROOKHART, *Organometallics* **2003**, *22*, 250-256.
- [46] F. A. HICKS, J. C. JENKINS, M. BROOKHART, *Organometallics* **2003**, *22*, 3533-3545.
- [47] J. C. JENKINS, M. BROOKHART, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5827-5842.
- [48] L. ZHANG, M. BROOKHART, P. S. WHITE, *Organometallics* **2006**, *25*, 1868-1874.
- [49] T. R. YOUNKIN, E. F. CONNOR, J. I. HENDERSON, S. K. FRIEDRICH, R. H. GRUBBS, D. A. BANSLEBEN, *Science* **2000**, *287*, 460-462.
- [50] W. KEIM, R. P. SCHULZ, *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21-33.
- [51] W. REPPE, A. MAGIN, US 2577208, **1951**.
- [52] T. M. SHRYNE, H. V. HOLLER, Shell Oil Company, US 3984388, **1976**.
- [53] U. KLABUNDE, S. D. ITTEL, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123-134.
- [54] U. KLABUNDE, E.I. Du Pont de Nemours and Company, US 4698403, **1987**.
- [55] S. Y. DESJARDINS, K. J. CAVELL, J. L. HOARE, B. W. SKELTON, A. N. SOBOLEV, A. H. WHITE, W. KEIM, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 163-174.
- [56] E. DRENT, Shell Oil Company, US 4835250, **1989**.
- [57] B. DOMHÖVER, W. KLÄUI, A. KREMER-AACH, R. BELL, D. MOOTZ, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3218-3220.
- [58] M. M. LINDNER, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2006**.
- [59] U. BECKMANN, E. EICHBERGER, M. LINDNER, M. BONGARTZ, P. C. KUNZ, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *24*, 4139-4147.
- [60] E. EICHBERGER, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2008**.
- [61] U. BECKMANN, Publikation in Vorbereitung.
- [62] D. STEINBORN, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 1. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**
- [63] J. CHATT, B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.* **1957**, 5075-5084.
- [64] J. CHATT, R. S. COFFEY, A. GOUGH, D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 190-194.

- [65] G. M. WHITESIDES, J. F. GAASCH, E. R. STEDRONSKY, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5258-5270.
- [66] J. X. MCDERMOTT, J. F. WHITE, G. M. WHITESIDES, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521-6528.
- [67] A. F. GERRARD, C. DJERASSI, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6808-6814.
- [68] W. BENZ, *Massenspektrometrie organischer Verbindungen, Vol. 8*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, **1969**
- [69] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7. Auflage, Stuttgart, **2005**
- [70] Y. HU, J. YU, S. YANG, J.-X. WANG, Y. YIN, *Synlett* **1998**, *11*, 1213-1214.
- [71] V. FIANDANESE, G. MARCHESI, F. NASO, I. RONZINI, *Synthesis* **1987**, *11*, 1034-1036.
- [72] M. S. W. CHAN, L. DENG, T. ZIEGLER, *Organometallics* **2000**, *19*, 2741-2750.
- [73] U. KLABUNDE, T. H. TULIP, D. C. ROE, S. D. ITTEL, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 141-156.
- [74] U. KLABUNDE, R. MULHAUPT, T. HERSKOVITZ, A. H. JANOWICZ, J. CALABRESE, S. D. ITTEL, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. A* **1987**, *25*, 1989-2003.
- [75] E. C. VOLPE, A. R. CHADEAYNE, P. T. WOLCZANSKI, E. B. LOBKOVSKY, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4774-4783.
- [76] W. KEIM, A. BEHR, B. GRUBER, B. HOFFMANN, F. H. KOWALDT, U. KÜRSCHNER, B. LIMBÄCKER, F. P. SISTIG, *Organometallics* **1986**, *5*, 2356-2359.
- [77] P. BRAUNSTEIN, T. M. GOMES CARNEIRO, D. MATT, F. BALEGROUNE, D. GRANDJEAN, *Organometallics* **1989**, *8*, 1737-1743.
- [78] J.-H. WANG, C.-M. CHIANG, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11521-11522.
- [79] A. M. CAPORUSSO, C. POLIZZI, L. LARDICCI, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3920-3923.
- [80] D. VORLÄNDER, C. SIEBERT, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1024-1035.
- [81] J. SALKIND, A. KRUGLOW, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 2306-2312.
- [82] K. BRAND, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 346-354.
- [83] N. KRAUSE, A. S. K. HASHMI, *Modern Allene Chemistry, Vol. 2*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**, pp. 877-881.
- [84] M. ADAMZCYK, D. S. WATT, D. A. NETZEL, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4226-4237.

- [85] K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Auflage, Wiley-Interscience, New York, **1986**, S. 272.
- [86] M. M. LINDNER, U. BECKMANN, E. EICHBERGER, G. J. REIß, W. KLÄUI, *Eur. J. Inorg. Chem.*, angenommen.
- [87] G. JANDER, E. BLASIUS, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 15. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2002**
- [88] E. RIEDEL, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**
- [89] R. YASAEI, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2009**.
- [90] Thieme RÖMPP Online, Thieme Verlag,
<http://www.roempp.com/prod/index1.html> 16. Oktober 2009
- [91] A. D. BURROWS, K. CASSAR, M. F. MAHON, J. E. WARREN, *Dalton Trans.* **2007**, 2499-2509.
- [92] J. M. DOLENCE, C. D. POULTER, *Tetrahedron* **1996**, 52, 119-130.
- [93] V. BAYER, R. PASTOR, A. CAMBON, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 20, 187-202.
- [94] V. G. NENAJDENKO, S. V. PRONIN, E. S. BALENKOVA, *Russ. Chem Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 336-344.
- [95] H.-O. KALINOWSKI, S. BERGER, S. BRAUN, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**
- [96] B. M. BOARDMAN, J. M. VALDERRAMA, F. MUNOZ, G. WU, G. BAZAN, R. ROJAS, *Organometallics* **2008**, 27, 1671-1674.
- [97] E. v. MEYER, *J. Prakt. Chem.* **1908**, 78, 497-534.
- [98] U. BECKMANN, G. HÄGELE, W. FRANK, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, im Druck.
- [99] U. BECKMANN, Habilitation in Vorbereitung.
- [100] C. A. TOLMAN, *Chemical Reviews* **1977**, 77, 313-348.
- [101] C. A. TOLMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953-2956.
- [102] C. A. TOLMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956-2965.
- [103] G. WILKINSON, R. D. GILLARD, J. A. MCCLEVERTY, *Comprehensive Coordination Chemistry - The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds, Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, **1987**
- [104] G. FERGUSON, P. J. ROBERTS, E. C. ALYEA, M. KHAN, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2965-2967.
- [105] C. A. STREULI, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 985-987.

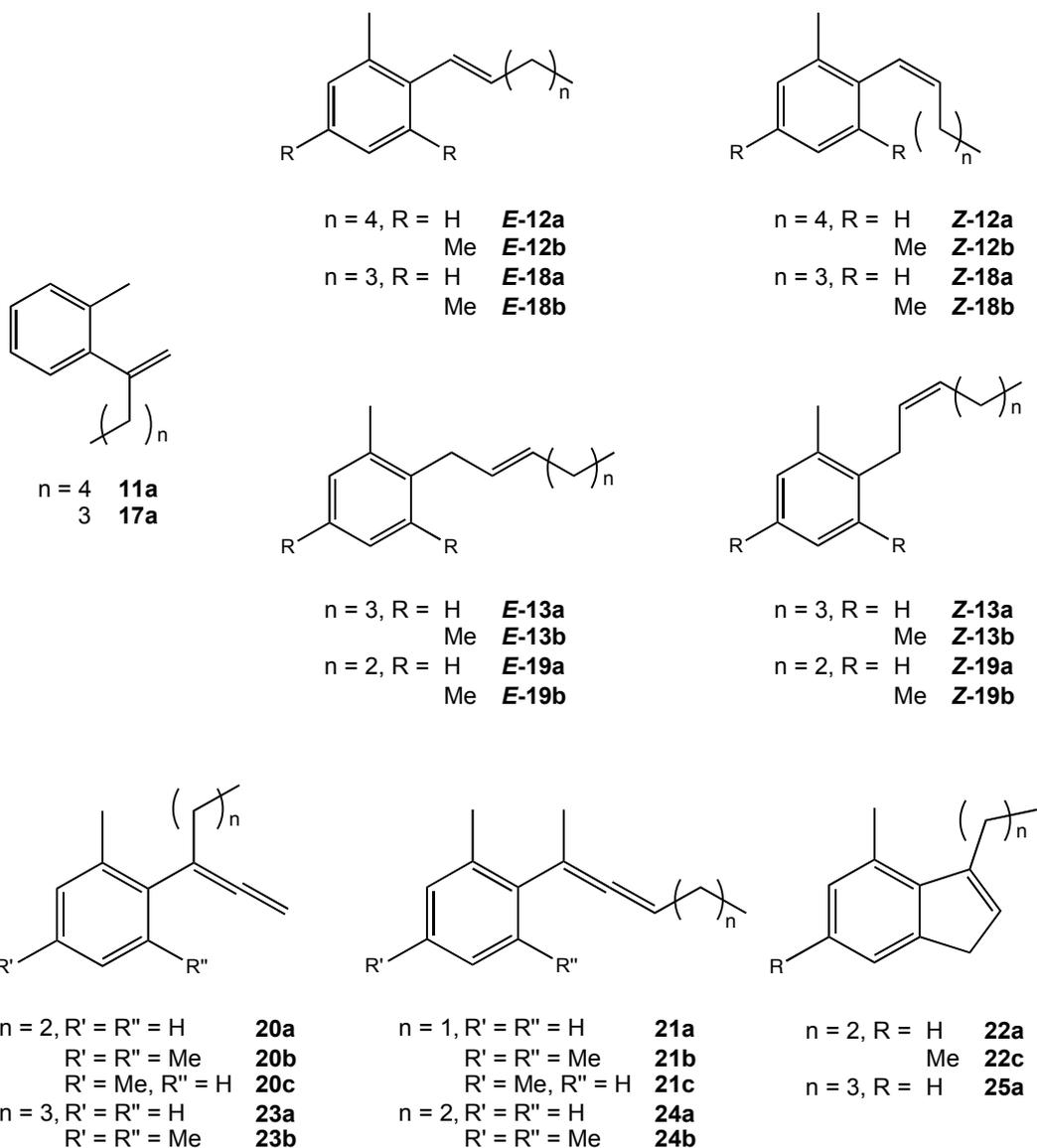
- [106] W. A. HENDERSON, JR., C. A. STREULI, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5791-5794.
- [107] T. ALLMAN, R. G. GOEL, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 716-722.
- [108] R. C. BUSH, R. J. ANGELICI, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 681-686.
- [109] J. R. SOWA, R. J. ANGELICI, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3534-3537.
- [110] A. STREITWIESER, A. E. MCKEOWN, F. HASANAYN, N. R. DAVIS, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1259-1262.
- [111] J. F. BLOUNT, D. CAMP, R. D. HART, P. C. HEALY, B. W. SKELTON, A. H. WHITE, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1631-1639.
- [112] A. KERMAGORET, P. BRAUNSTEIN, *Dalton Trans.* **2008**, 822-831.
- [113] P. C. KUNZ, persönliche Mitteilung, Vorschrift für die Synthese von Phosphanen mit n-Butyllithium.
- [114] M. A. JALIL, T. YAMADA, S. FUJINAMI, T. HONJO, H. NISHIKAWA, *Polyhedron* **2001**, *20*, 627-633.
- [115] P. C. KUNZ, M. U. KASSACK, A. HAMACHER, B. SPINGLER, *Dalton Trans.* **2009**, 7741-7747.
- [116] P. C. KUNZ, W. HUBER, A. ROJAS, U. SCHATZSCHNEIDER, B. SPINGLER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *35*, 5358-5366.
- [117] P. C. KUNZ, G. J. REIB, W. FRANK, W. KLÄUI, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *21*, 3945-3951.
- [118] P. C. KUNZ, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2003**.
- [119] F. MATHEY, A. MITSCHLER, R. WEISS, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537-3538.
- [120] L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719-724.
- [121] G. N. LA MAR, E. O. SHERMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2691-2699.
- [122] R. G. HAYTER, F. S. HUMIEC, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1701-1706.
- [123] K. A. JENSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *229*, 265-281.
- [124] C. R. C. COUSSMAKER, M. HELY HUTCHINSON, J. R. MELLOR, L. E. SUTTON, L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2705-2713.
- [125] L. H. PIGNOLET, W. HORROCKS, R. H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1855.
- [126] K. A. JENSEN, B. NYGAARD, G. ELISSON, P. H. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 768-770.
- [127] M. ČAPKA, J. HETFLEJŠ, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1975**, *40*, 2073-2083.
- [128] P. J. STONE, Z. DORI, *Inorg. Chim. Act.* **1971**, *5*, 434-438.

- [129] A. KLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 645-650.
- [130] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST,
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng 23. Oktober 2009
- [131] J. A. CASARES, P. ESPINET, J. M. MARTINEZ-ILARDUYA, J. J. MUCIENTES, G. SALAS, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1027-1032.
- [132] E. NIELD, R. STEPHENS, J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.* **1959**, 166-171.
- [133] D. F. EVANS, M. S. KHAN, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 1670-1671.
- [134] M. BOCHMANN, I. HAWKINS, M. B. HURSTHOUSE, R. L. SHORT, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1213-1219.
- [135] H. E. GOTTLIEB, V. KOTLYAR, A. NUDELMAN, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [136] L. J. FARRUGIA, Ortep 3 für Windows, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- [137] Fluka, Laborchemikalien und analytische Reagenzien, Katalog, **2007/2008**.

8. Ausklapptafel I: Übersicht – Substanznummerierung

Verbindungen aus den Reaktionen mit Olefinen und Alkinen

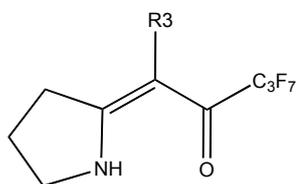
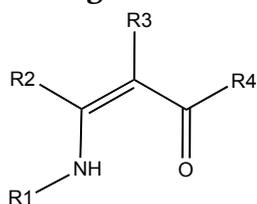
Isomere mit „a“ stammen aus der Reaktion mit **1a**, mit „b“ aus der Reaktion mit **1b**, mit „c“ aus der Reaktion mit **1c**.



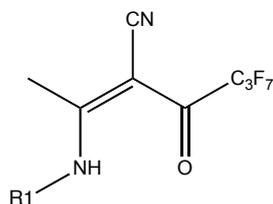
Heptentramer mit zwei Doppelbindungen	14
„normales“ Heptentramer mit einer Doppelbindung	15
Heptendimer	16
Insertionsprodukt mit 1-Hepten	26
Insertionsprodukt mit Cyclopenten	27
Bis(<i>N,O</i> -chelatlignand)nickelkomplex Ni(L ¹) ₂	28

9. Ausklapptafel II: Übersicht – Substanznummerierung

N,O-Chelatliganden

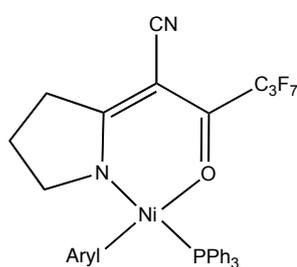


R3 = CN **HL¹**
H **HL²**

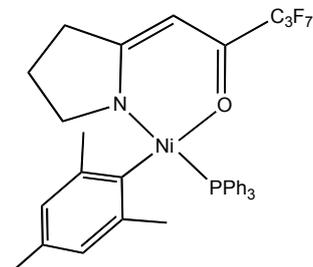


R1 = p-Tolyl **HL³**
2,6-Di-iso-propylphenyl **HL⁴**

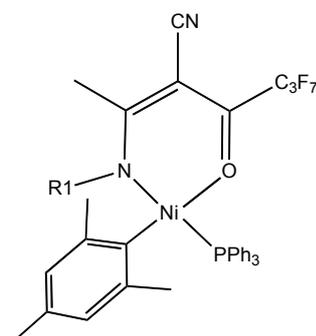
Nickelkomplexe



[Ni(L¹)(*o*-Tol)PPh₃] **1a**
[Ni(L¹)MesPPh₃] **1b**
[Ni(L¹)(*o,p*-Xyl)PPh₃] **1c**
[Ni(L¹)(*o,o*-Xyl)PPh₃] **1d**
[Ni(L¹)(C₆F₅)PPh₃] **1e**

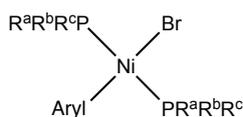


[Ni(L²)MesPPh₃] **32**



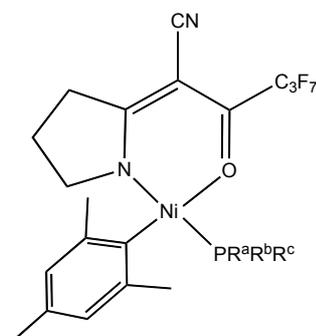
[Ni(L³)MesPPh₃] **36**
[Ni(L⁴)MesPPh₃] **38**

[NiBr₂(PR^aR^bR^c)₂]



[NiBr₂(P(*n*-Bu)₃)₂] **50**
[NiBr₂(P(*n*-Bu)₂Ph)₂] **51**
[NiBr₂(P(*n*-Bu)Ph)₂] **52**
[NiBr₂(P(OEt)₃)₂] **53**
[NiBr₂(P(OPh)₃)₂] **54**
[NiBr₂(PCy₃)₂] **55**
[NiBr₂(PCyPh₂)₂] **56**
[NiBr₂(PPh₃)₂] **57**

[NiBrMes(PPh₃)₂] **33**
[NiBr(*o*-Tol)(PPh₃)₂] **49**
[NiBrMes(P(*n*-Bu)₃)₂] **58**
[NiBrMes(P(*n*-Bu)₂Ph)₂] **59**
[NiBrMes(P(*n*-Bu)Ph)₂] **60**
[NiBrMes(P(OEt)₃)₂] **61**
[NiBrMes(PCyPh₂)₂] **62**
[NiBr(C₆F₅)(PPh₃)₂] **65**



[Ni(L¹)MesP(*n*-Bu)₃] **39**
[Ni(L¹)MesP(OEt)₃] **40**
[Ni(L¹)MesP(OPh)₃] **41**
[Ni(L¹)MesP(*o*-Tol)₃] **42**
[Ni(L¹)MesPCyPh₂] **43**
[Ni(L¹)Mes(2-MIP^{NMe})] **44**
[Ni(L¹)Mes(2-BIP^{NMe})] **45**
[Ni(L¹)Mes(2-TIP^{NMe})] **46**
[Ni(L¹)Mes(4-MIP^{iPr})] **47**
[Ni(L¹)MesPFC] **48**
[Ni(L¹)MesP(*n*-Bu)₂Ph] **63**
[Ni(L¹)MesP(*n*-Bu)Ph₂] **64**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe. Ich habe bislang keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.