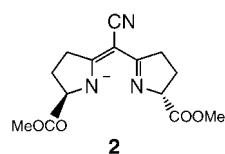


Neuartige Nickel(II)-Komplexe zur katalytischen Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid – Polyketonsynthesen in überkritischem Kohlendioxid**

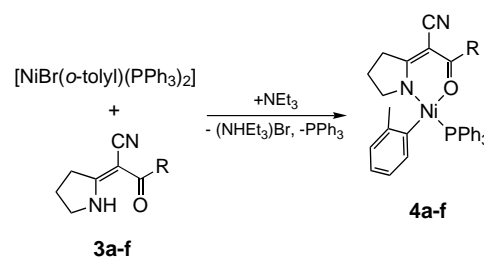
Wolfgang Kläui,* Jochen Bongards und Guido J. Reiß

Polyketone: Suddenly the rush is on.^[1] Seit 1996 werden Polyketone als eine neue Klasse von Kunststoffen mit hervorragenden Werkstoffeigenschaften industriell produziert. Möglich geworden ist dies durch die Entdeckung eines Palladium(II)-Phosphan-Komplexes, der die Bildung von perfekt alternierenden Copolymeren aus CO und Olefinen bei niedrigem Druck und niedrigen Temperaturen katalysiert.^[2] Da das eingesetzte Edelmetall im Polymer verbleibt, versucht man auf das weniger kostenintensive Nickel als Katalysatormetall auszuweichen. Bis jetzt sind nur wenige Nickel(II)-Komplexe bekannt, welche die Polyketonbildung aus Ethen und Kohlenmonoxid katalysieren.^[3] Bei diesen Systemen entsteht zuerst Polyethen, Kohlenmonoxid stellt zu Beginn der Katalyse sogar ein Katalysatorgift dar.^[4] Den ersten Nickel(II)-Komplex, der ausschließlich die Bildung eines streng alternierenden Polyketons aus Ethen und Kohlenmonoxid katalysiert, haben wir kürzlich gefunden und strukturell charakterisieren können.^[5] Es handelt sich um $[\text{Ni}(o\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)\text{Tp}^{\text{Ph}}]$ **1**, einen Aryl-Nickel(II)-Komplex mit dem sterisch anspruchsvollen Tris(pyrazolyl)borat-Liganden Tp^{Ph} ,^[6] der als zweizähniger N,N-Chelatligand das Nickelatom koordiniert. Der Katalysemechanismus ist bislang nicht bekannt. Die Kristallstruktur zeigt, dass das Boran-Wasserstoffatom in der Nähe des Nickelzentrums liegt. Das hat uns zu der Überlegung veranlasst, dass vielleicht eine Nickelhydrid-Spezies den Katalysezyklus starten könnte. Es gelang uns nur, die zu **1** analoge Verbindung $[\text{Ni}(p\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)\text{Tp}^{p\text{ToI}}]$ herzustellen, aber keine mit den Liganden Tp , $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}$, Tp^{tBu} oder $\text{Tp}^{p\text{ToI,Me}}$. Es schien, als ob die Verbindung **1** ein singulärer Fall sei. Wir konnten jedenfalls nicht klären, ob die Bor-Wasserstoff-Einheit für die katalytische Aktivität eine Rolle spielt. Jetzt haben wir beobachtet, dass man den tripodalen Liganden Tp^{Ph} gegen zweizählige N,N-Chelatliganden des Typs Semicorrin^[7] (gezeigt ist das Anion **2**) austauschen kann.



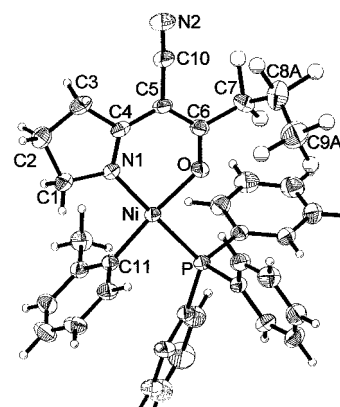
Der Aryl-Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(o\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)(\mathbf{2})]$ ist als Katalysator für die Polyketonbildung aus Ethen und Kohlenmonoxid etwa doppelt so aktiv wie **1**. Offenbar ist weder das

Boran-Wasserstoffatom noch die Dreizähigkeit des Tp^{Ph} -Liganden von Bedeutung für die Katalyse. Auf dem Weg zu Semicorrin-Komplexen haben wir eine Klasse von N,O-Chelatliganden (**3**) gefunden, welche ebenfalls Aryl-Nickel(II)-Komplexe bilden. Diese neuen Verbindungen (**4**), die hier vorgestellt werden, katalysieren die Bildung von streng alternierenden Copolymeren aus CO und Ethen bei niedrigem Druck und niedrigen Temperaturen – mit Effizienzen, die um Größenordnungen über denen aller bisher bekannten Nickelkomplexe liegen. Die Komplexe **4** lassen sich nach Schema 1 in hohen Ausbeuten herstellen.



Schema 1. Synthese der Komplexe **4**.

Die mit den Liganden **3** hergestellten Komplexe **4** sind als Feststoffe luftstabile, leuchtend gelbe Verbindungen. Sie reagieren mit Kohlenmonoxid zu stabilen Aroyl-Komplexen. Man beobachtet im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4d** auch unter einem Kohlenmonoxid-Druck von 40 bar nach längerer Zeit nur ein P-Signal des durch CO-Einschub in die Ni-C-Bindung entstandenen Aroyl-Komplexes und keine Signale von Carbonylphosphan-Ni⁰-Komplexen. (Die Bildung von Phosphan-Ni⁰-Komplexen ist die entscheidende Abbruchreaktion bei der Katalyse.) Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von **4d**. Das Nickelatom ist quadratisch planar koordiniert, wobei der Triphenylphosphan-Liganden in *trans*-Position zum N-Atom des Chelatliganden angeordnet ist.^[8] Die hier beschriebenen Komplexe copolymerisieren Ethen und Kohlenmonoxid mit



zum Teil sehr hoher Effizienz zu streng alternierenden Polyketonen. Bei Katalysatoren vom Typ **1** lag die Effizienz noch bei etwa 170, bei den Verbindungen **4d** und **4e** finden wir eine Effizienz von etwa 11 000 Gramm Polyketon pro Gramm Nickel^[9] (Tabelle 1). Die Katalyse verläuft in Dichlormethan, THF und Toluol mit etwa gleicher Effizienz, was eine Beteiligung des Lösungsmittels, etwa durch Stabilisierung eines koordinativ ungesättigten Übergangszustandes, unwahrscheinlich macht.

Tabelle 1. Katalyseergebnisse.

R	Ligand	Nickelkomplex	Effizienz ^[a]
Me	3a	4a	2000
Ph	3b	4b	2000
CF ₃	3c	4c	4000
C ₃ F ₇	3d	4d	11 000
C ₇ F ₁₅	3e	4e	11 000
OMe	3f	4f	0

[a] In Gramm Polyketon pro Gramm Nickel.

Was bei den Katalysergebnissen jedoch auffällt, ist die große Abhängigkeit der Effizienz vom jeweiligen Rest R. Wie die Effizienzen belegen, werden die besten Resultate durch Einführung elektronenziehender Gruppen R erzielt. Mit Verbindung **4f** hingegen findet gar keine Polyketonbildung statt. Warum gerade die perfluorierten Seitenketten die Katalyse so positiv beeinflussen, muss noch untersucht werden. So könnte sich der Katalysator wegen der perfluorierten Seitenketten möglicherweise auf der Oberfläche des entstehenden Polymers halten und damit die Diffusion von Ethen und Kohlenmonoxid weiterhin gewährleisten. Verbindungen **4d** und **4e** haben eine annähernd gleiche Effizienz. Wir haben nicht versucht, die Reaktionsführung zu optimieren. Die Komplexe **4c–e** sind mit länger werdender Seitenkette immer besser löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Die C₇F₁₅-Kette macht **4e** sogar in überkritischem Kohlendioxid (scCO₂) gut löslich. Erste Versuche haben gezeigt, dass man mit **4e** in scCO₂ Ethen und Kohlenmonoxid zu einem streng alternierenden Polyketon copolymerisieren kann. Es gibt bereits eine Reihe von Polymerisationsreaktionen^[10] in scCO₂, aber nach unserem Wissen ist die Polyketonsynthese noch nie in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt worden.

Die hier neu vorgestellten Nickel(II)-Katalysatoren zeigen eine deutlich höhere Effizienz als alle bisher bekannten Nickel(II)-Systeme und zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Kohlenmonoxid aus. Sie sind damit nicht mehr auf einen Start mit Ethen oder niedrige Kohlenmonoxid drücke angewiesen. Zum ersten Mal gelang auch die Copolymerisation in überkritischem Kohlendioxid, welches aufgrund seiner guten Umweltverträglichkeit und Lösungsmiteigenschaften als eines der Lösungsmittel der Zukunft für die Polymerindustrie gesehen wird.^[10]

Experimentelles

Liganden **3a–e**: Unter N₂-Schutzgas werden 1.1 g (10 mmol) (*E/Z*)-(Pyrrolidin-2-yliden)acetonitril^[11] in 100 mL Toluol gelöst und mit 1.0 g (10 mmol) NEt₃ versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und man gibt

langsam 10 mmol des entsprechenden Säurechlorids zu. Es wird nun bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und das entstandene (NHEt₃)Cl abgetrennt. Das Filtrat wäscht man mit NaHCO₃-Lösung, engt die organische Phase ein und kristallisiert aus Diethylether oder einem Diethylether/Pentan-Gemisch um. Beispiel **3e**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.28 (m, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H; CH₂), 3.19 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2H; CH₂), (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H; CH₂), 10.80 (s, 1H; NH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3273 (NH), 2218 (CN), 1628 (C=O), 1581 (C=C); MS (70 eV): *m/z*: 504 [*M*⁺], 485 [*M*⁺ – F], 135 [*M*⁺ – C₇F₁₅]; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₄H₇N₂F₁₅O: C 33.35, H 1.40, N 5.56; gef.: C 33.50, H 1.35, N 5.61; Ausbeute 3.5 g (70 %).

Der Ligand **3f** wird nach Lit. [11] hergestellt.

Komplexe **4a–f**: Unter Schutzgas werden 2.0 g (2.7 mmol) [NiBr(*o*-tolyl)(PPh₃)₂]^[12] und 2.7 mmol **3a–f** in 50 mL THF suspendiert, die Mischung wird mit 2.7 mmol NEt₃ versetzt und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Die Suspension wird bis auf 10 mL eingengt und das entstandene (NHEt₃)Br abgetrennt. Das Filtrat wird vollständig eingengt und der entstehende Feststoff in wenig Dichlormethan aufgenommen. Man versetzt mit Hexan oder Methanol und fällt die Komplexe **4a–f** durch Abziehen des Dichlormethans aus. Ausbeuten 60–85 %. Beispiel **4e**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.65 (m, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H; CH₂), 2.85 (s, 3H; CH₃-Tolyl), 2.86 (m, 4H; 2 × CH₂), 6.39 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1H; Tolyl), 6.49 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H; Tolyl), 6.56 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1H; Tolyl), 7.30 (m, 15H; PPh₃, 1H; Tolyl); ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 26.8 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm⁻¹ (CN), 1587 (C=O), 1435 (PPh₃); MS (FAB): *m/z*: 915 [*M*⁺ + H], 823 [*M*⁺ – Tolyl], 652 [*M*⁺ – PPh₃], 562 [*M*⁺ – PPh₃ – Tolyl]; Elementaranalyse (%): ber. für C₃₉H₂₈N₂F₁₅NiOP: C 51.18, H 3.08, N 3.06; gef.: C 51.10, H 2.92, N 2.90.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polyketonsynthese: 0.007 mmol (4.0–6.5 mg) **4a–e** werden in 10 mL Lösungsmittel gelöst und unter Stickstoff in einen 100-mL-Autoklaven überführt. Man presst 40 bar Ethen und 10 bar Kohlenmonoxid auf und rührt die Lösung mit einem Magnetrührer 16 h bei 60 °C. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten 0.8–4.5 g; Schmp. 260–265 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1693 cm⁻¹ (C=O); Elementaranalyse (%): ber. für (C₃H₄O)_n: C 64.3, H 7.2; gef.: C 64.1, H 7.1.

Um die Zeitabhängigkeit der Polyketonbildung zu verfolgen, wurde die Reaktion mit **4d** als Katalysator jeweils nach 1, 2 und 3 h abgebrochen. Die Umsatzzahl (turnover number, TON) betrug nach 1 h 2300, nach 2 h 2000 und nach 3 h 1800 Gramm Polyketon pro Gramm Nickel und pro Stunde, entsprechend einer Effizienz von 2300, 4000 und 5400 Gramm Polyketon pro Gramm Nickel.

Arbeitsvorschrift für die Polyketonbildung in scCO₂: 5.5 mg (0.006 mmol) **4e** werden in einem 20-mL-Autoklaven unter N₂ eingewogen. Anschließend presst man 2.0 g Ethen (40 bar), 0.4 g (10 bar) Kohlenmonoxid und 15.6 g Kohlendioxid auf. Es wird auf 70 °C erhitzt und mit einem Magnetrührer über Nacht gerührt. Der entstehende weiße Feststoff wird mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.78 g; Schmp. 255–262 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1692 cm⁻¹ (C=O); Elementaranalyse (%): ber. für (C₃H₄O)_n: C 64.3, H 7.2; gef.: C 64.4, H 7.1.

Eingegangen am 9. Mai 2000 [Z15101]

- [1] J. Murphy, *High Perform. Plastics* **1995**, 5, 2.
- [2] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681.
- [3] a) U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 141–156; b) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123–134; c) 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.
- [4] Keim et al. haben ein In-situ-Katalysatorsystem aus Thiolcarbonsäuren und Nickelverbindungen beschrieben, das auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid gestartet werden kann: B. Driessen, M. J. Green, W. Keim (BP), US-A 5214126 **1993**, B. Driessen, M. J. Green, W. Keim (BP), EP-B 470759 **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 152623g].
- [5] B. Domhöver, W. Kläui, A. Kremer-Aach, R. Bell, D. Mootz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3218–3220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3050–3052.

- [6] Die hier verwendete Abkürzung entspricht der von Trofimenko eingeführten Nomenklatur: S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943–980.
- [7] H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1541–1552.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4d**: $C_{35}H_{28}F_7N_2NiOP$, $M_r = 715.27$; Kristallabmessung: $0.6 \times 0.7 \times 0.8 \text{ mm}^3$, $a = 11.410(2)$, $b = 12.500(2)$, $c = 13.950(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 113.30(3)$, $\beta = 93.90(3)$, $\gamma = 111.30(3)^\circ$, $V = 1649.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.440 \text{ Mg m}^{-3}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. Siemens- $P2_1$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Theta_{\text{max}} = 28.5^\circ$, $-1 < h < 15$, $-16 < k < 16$, $-18 < l < 18$, 9496 gemessene, 8311 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.022$) und 5779 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\mu = 0.71 \text{ mm}^{-1}$, Direkte Methode (SHELXS97) und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL97), Minimierung von $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.02P^2 + 1.1P]$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 483 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0953$, max./min. Restelektronendichte $0.405/-0.338 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144043“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Die maximal erreichbare Effizienz mag noch deutlich höher sein. In unseren 100-mL-Autoklaven verstopft ein harter Polyketonpfropfen den Glaseinsatz im Autoklaven, sodass sich vielleicht aus diesem Grund nicht mehr Polyketon bilden kann.
- [10] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543–563.
- [11] M. Misun, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 961–972.
- [12] M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 279–284.

Sphärische Aromatizität in I_h -symmetrischen Fullerenen: die $2(N+1)^2$ -Regel**

Andreas Hirsch,* Zhongfang Chen und Haijun Jiao

Professor Fred Wudl zum 60. Geburtstag gewidmet

Aromatische Verbindungen haben eine stark erhöhte diamagnetische Suszeptibilität.^[1] In den Annulenen folgt das Auftreten von Aromatizität der Hückel-Regel. Annulene mit $4N+2$ π -Elektronen sind aufgrund ihrer geschlossenschalen Struktur unverzerrt (D_{nh} -Symmetrie) und weisen hohe diamagnetische Ringströme auf, während die $4N\pi$ -Annulene häufig verzerrt sind und paratropen Charakter besitzen. Für polycyclische π -Systeme gibt es keine entsprechende Regel. Jedoch weisen auch dort Substrukturen mit $4N+2$ π -Elektronen häufig ausgeprägte diamagnetische Ringströme auf. Eine spezielle Gruppe von polycyclischen π -Systemen sind die sphärischen Fullerene. In neutralem C_{60} erfährt ein eingeschlossener ^3He -Kern nur eine schwache diamagnetische Abschirmung.^[2] In den 20 sechsgliedrigen Ringen

von C_{60} können zwar diamagnetische Ringströme induziert werden^[3] (negative NICS-Werte (NICS = nucleus independent chemical shifts)^[4] im Zentrum^[5] sowie oberhalb und unterhalb der Sechsringe^[6]), die 12 paratropen fünfgliedrigen Ringe^[3] (positive NICS-Werte)^[5] kompensieren jedoch diesen Effekt annähernd, sodass die ^3He -NMR-Verschiebung von $\text{He}@C_{60}$ nur $\delta = -6.3$ beträgt.^[2] Andere neutrale Fullerene^[7] wie $\text{He}@C_{70}$, $\text{He}@C_{76}$, $\text{He}@C_{78}$, $\text{He}@C_{82}$ und $\text{He}@C_{84}$ zeigen ein ähnliches Verhalten.^[5] Die höchste diamagnetische ^3He -NMR-Verschiebung von $\delta = -28.8$ wird bei $\text{He}@C_{70}$ beobachtet.^[2] In den anderen Fällen liegen die chemischen Verschiebungen zwischen diesen beiden Werten.^[5] Dramatische Effekte ergeben sich bei der Reduktion zu den Hexanionen.^[8] Während bei C_{60} die Aufnahme von sechs Elektronen eine extreme Abschirmung zur Folge hat ($\delta(\text{He}@C_{60}^{6-}) = -48.7$) tritt bei C_{70} der umgekehrte Effekt auf ($\delta(\text{He}@C_{70}^{6-}) = 8.3$). Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass a) in beiden Fällen die Fünfringe diatrop werden, b) in C_{60} die Diatropie der Sechsringe zunimmt und c) die in C_{70} stark abnimmt. Die experimentell ermittelten ^3He -NMR-Verschiebungen von Fullerenen werden gut durch Rechnungen reproduziert.^[3, 5, 7, 9–13] Ein Zusammenhang zwischen dem Magnetismus von Fullerenen und deren Clustergröße oder deren Ladungszustand wurde bislang nicht erkannt. Wir zeigen hier am Beispiel von C_{20} ,^[14] C_{60} und C_{80} ^[15] (Abbildung 1), dass das Ausmaß der Gesamtdiatropie ikosaedrischer Fullerene und ihrer durch das π -Elektronensystem hervorgerufenen Gerüstverzerrung vom Besetzungsgrad der äußersten π -Elektronenschale abhängt. Die sich daraus ergebende $2(N+1)^2$ -Regel repräsentiert das sphärische Analogon der $4N+2$ -Regel für die cyclischen Annulene.

Das π -Elektronensystem eines ikosaedrischen Fulleren lässt sich in erster Näherung mit einem sphärischen Elektronengas beschreiben, welches eine Kugeloberfläche umgibt. Die Wellenfunktionen dieses Elektronengases sind durch die entsprechenden Bahndrehimpulsquantenzahlen $l=0, 1, 2, 3, \dots$ charakterisiert. Die s-Schale ($l=0$) kann einem atomaren s-Orbital an die Seite gestellt werden. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Kugeloberfläche eine Knotenfläche bildet und dass im Zentrum die Elektronendichte gegen Null geht (Abbildung 2).^[16] Für $l=1, 2, 3, \dots$ ergeben sich Wellenfunktionen in Analogie zu atomaren p-, d- und f-Orbitalen usw. (Abbildung 2). Die irreduziblen Darstellungen für die Ikosaedersymmetrie lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie durch Symmetrierniedrigung ableiten (Tabelle 1).^[17] Unter Berücksichtigung

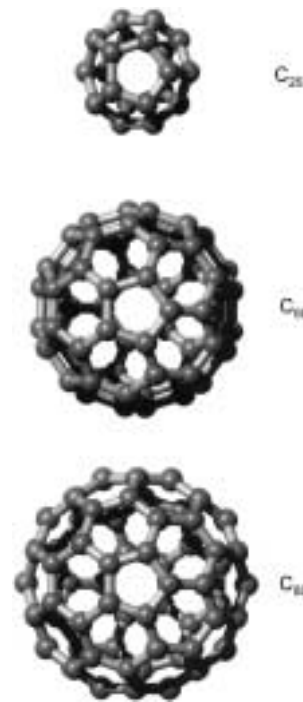


Abbildung 1. Modelle der Fullerene C_{20} , C_{60} und C_{80} .

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dr. Z. Chen, Dr. H. Jiao
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26864
E-mail: hirsch@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. Paul von Ragué Schleyer für wertvolle Diskussionen und Anregungen.