

**THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KATALYTISCHEN STRUKTUR-
REAKTIVITÄTS-BEZIEHUNGEN IN DER NICKELKATALYSIERTEN
STEREOSELEKTIVEN CYCLOOLIGOMERISIERUNG DES 1,3-BUTADIENS**

H a b i l i t a t i o n s s c h r i f t

zur Erlangung des akademischen Grades

(Dr. rer. nat. habil.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Sven Tobisch

geb. am: 25. September 1961 in: Meißen

Gutachter/in

1. Prof. Dr. D. Steinborn (Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. G. Frenking (Universität Marburg)
3. Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann (Technische Universität München)

Halle (Saale), 01. Juli 2003

urn:nbn:de:gbv:3-000005393

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005393>]

II

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden in der Zeit von März 2001 bis September 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg als auch während eines 1-jährigen Aufenthaltes als Gastwissenschaftler (März 2001 - Februar 2002) in der Arbeitsgruppe von Herrn *Prof. Dr. Tom Ziegler* an der Universität Calgary (Kanada) ausgeführt. Die Arbeiten wurden durch ein Habilitanden-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft (seit März 2001) gefördert.

Mein uneingeschränkter Dank gilt zunächst und vor allem Herrn *Prof. Dr. Rudolf Taube* für die profunde Einführung in die metallorganische Komplexkatalyse, das Vermitteln des Denkens in Mechanismen, die zahllosen wertvollen und stimulierenden Diskussionen und nicht zuletzt die stets gewährte uneigennützig Unterstützung.

Für die Möglichkeit zur eigenverantwortlichen Durchführung bedeutender Teile des Habilitationsprojektes während eines Gastaufenthaltes in seiner Arbeitsgruppe möchte ich Herrn *Prof. Dr. Tom Ziegler* besonders danken. Die Zusammenarbeit mit Tom, seine Gastfreundschaft und Souveränität sind eine besondere Erfahrung.

Herrn *Prof. Dr. Dirk Steinborn* möchte ich meinen Dank für die freundliche Aufnahme in das Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, sowie seine Bemühungen zur Schaffung eines geeigneten Arbeitsumfeldes aussprechen.

Den Herren *Dipl.-Chem. Jörg Dettmann* und *Dipl.-Chem. Thomas Nowak* sei für die langjährige Kooperation und die zahllos gewährte uneigennützig Hilfestellung bei der Arbeit mit der Rechentechnik, abseits der numerischen Quantenchemie, aufrichtig gedankt.

Für die stimulierende Atmosphäre während meines Gastaufenthaltes in Kanada möchte ich einem Großteil der Mitglieder der AG Ziegler danken. Exemplarisch möchte ich den Herren *Dr. Artur Michalak* (Polen) und *Dr. Hans-Martin Senn* (Schweiz) für ihre Einführung in die AIMD-Methodik, sowie den Herren *Kumar Vanka* (Indien) und *Dr. Michael Seth* (Neuseeland) für ihre steten Bemühungen mein Englisch zu verbessern, danken.

Ich möchte es nicht versäumen, mich in ganz besonderer Weise bei allen Systemadministratoren und Verantwortlichen der verschiedenen Rechenzentren zu bedanken, die in entscheidendem Umfang zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne ihre tatkräftige Unterstützung wäre diese Arbeit, zumal in diesem Zeitrahmen, unmöglich gewesen.

Für die freundliche Bereitstellung des Programmpaketes TURBOMOLE bin ich Herrn *Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs* (Universität Karlsruhe) dankbar.

Ich möchte mich bei allen Angehörigen des Institutes für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bedanken, die in der einen oder anderen Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung und Zielstellung	1
2	Quantenchemische Methoden zur Behandlung von Übergangsmetallkomplexen	3
2.1	Genereller Überblick	3
2.2	Evaluierung quantenchemischer Methoden zur Beschreibung der 3d-Übergangsmetall—Butadien- und —Allylanion-Koordination	7
3	Einführung in die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens	9
3.1	Katalytische Reaktionszyklen für die Bildung von C ₈ -Cyclooligomeren	11
3.2	Katalytische Reaktionszyklen für die Bildung von C ₁₂ -Cyclooligomeren	13
3.3	Unzureichend geklärte mechanistische Aspekte	15
4	Verwendete theoretische Methoden und Katalysatormodelle zum Studium der Reaktionszyklen	16
4.1	Katalysatormodelle	16
4.2	Stereoisomere der katalytisch aktiven Komplexe	17
4.3	Theoretische Methoden	18
5	Theoretische Untersuchung bedeutender Elementarschritte	21
5.1	Oxidative Addition unter C—C-Bindungsknüpfung	21
5.2	Thermodynamische Stabilität der strukturell unterschiedlichen Konfigurationen des Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplexes	24
5.3	<i>Syn—Anti</i> -Isomerisierung und Inversion der Enantiofläche der terminalen allylischen Gruppen des Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplexes	26
5.4	Butadieneinschub in die Allyl—Ni ^{II} -Bindung des Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplexes	28
5.5	Allylische Isomerisierung im Dodecatriendiyl—Ni ^{II} -Komplex	30
5.6	Reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung	32
5.6.1	Reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung ausgehend vom Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplex	32
5.6.2	Reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung ausgehend vom Dodecatriendiyl—Ni ^{II} -Komplex	35
6	Klärung des Einflusses elektronischer und sterischer Faktoren für individuelle Elementarschritte des Reaktionskanals zur Bildung von C₈-Cyclooligomeren	39
6.1	Oxidative Addition unter C—C-Bindungsknüpfung	39
6.2	Thermodynamische Stabilität der strukturell unterschiedlichen Konfigurationen des Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplexes	41
6.3	<i>Syn—Anti</i> -Isomerisierung und Inversion der Enantiofläche der terminalen allylischen Gruppen des Octadiendiyl—Ni ^{II} -Komplexes	42
6.4	Reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung	43
7	Theoretisch verifizierte und präzisierte vollständige Reaktionszyklen der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens	46
7.1	Reaktionszyklus zur Bildung von C ₈ -Cycloolefinen	46
7.2	Reaktionszyklus zur Bildung von C ₁₂ -Cycloolefinen	49

8	Selektivitätssteuerung in der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens	53
8.1	Reaktionssteuerung der Bildung von C ₈ -Cyclooligomeren	53
8.2	Reaktionssteuerung der Bildung von C ₁₂ -Cyclooligomeren	55
8.3	Regulierung der C ₈ : C ₁₂ -Cyclooligomeren Produktverteilung	56
8.3.1	Cyclooligomerisierung mit PR ₃ /P(OR) ₃ -stabilisierten [Ni ⁰ L]-Komplexen als Katalysator	56
8.3.2	Cyclooligomerisierung mit 'nackten' [Ni ⁰]-Komplexen als Katalysator	59
9	Zusammenfassung und Ausblick	61
10	Literatur	63
10.1	Literaturverzeichnis	63
10.2	Eigene Publikationen zur theoretisch-mechanistischen Untersuchung komplexkatalytischer Reaktionszyklen des 1,3-Butadiens	70

ANLAGE: AUSGEWÄHLTE PUBLIKATIONEN

Die vorliegende kumulative Habilitationsschrift umfaßt bereits veröffentlichte Arbeiten als auch bisher unveröffentlichte Ergebnisse. Von den in Kapitel 10.2 aufgeführten eigenen Arbeiten zur theoretisch-mechanistischen Untersuchung komplexkatalytischer Reaktionszyklen des 1,3-Butadiens wird im Text auf die folgenden drei Arbeiten [P1-P3] Bezug genommen. Sie stellen die Grundlage des hier dargelegten zusammenfassenden Überblicks der theoretisch abgeleiteten katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in der nickel-katalysierten stereoselektiven Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens dar.

Kopien der betreffenden Veröffentlichungen sind im Anhang beigelegt, aus Gründen des Copyrights jedoch nur bei den für die Gutachter und für den Fachbereich bestimmten Exemplaren.

- I** [P1] S. Tobisch*, T. Ziegler
"[Ni⁰L]-Catalyzed Cyclodimerization of 1,3-Butadiene: A Comprehensive Density Functional Investigation Based on the Generic [(C₄H₆)₂Ni⁰PH₃] Catalyst."
J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 4881.
- II** [P2] S. Tobisch*, T. Ziegler
"[Ni⁰L]-Catalyzed Cyclodimerization of 1,3-Butadiene: A Density Functional Investigation of the Influence of Electronic and Steric Factors on the Regulation of the Selectivity."
J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 13290.
- III** [P3] S. Tobisch
"[Ni⁰]-Catalyzed Cyclootrimerization of 1,3-Butadiene: A Comprehensive Density Functional Investigation on the Origin of the Selectivity."
Chem. Eur. J. **2003**, *9*, 1217.

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

CCSD(T)	coupled cluster Methoden mit variationeller Behandlung von Einfach- und Zweifachanregungen (singles, doubles) und iterativer Behandlung von Dreifachanregungen (triples)
CDT	1,5,9-Cyclododecatrien
COD	1,5-Cyclooctadien
DVCB	1,2-Divinylcyclobutan
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
GGA	verallgemeinerte Gradientennäherung (generalized gradient approximation)
HF	Hartree-Fock
LDA	lokale Dichtenäherung (local density approximation)
MM	Molekülmechanik-Methode
MM3	Molekülmechanik-Kraftfeld nach <i>Allinger et al.</i>
MPn	Møller-Plesset-Strörungstheorie n-ter Ordnung
PES	Potentialenergiehyperfläche (potential energy surface)
QM(DFT)	quantenmechanische DFT-Methode
QM/MM	kombinierte Quantenmechanik/Molekülmechanik-Methode
RI	resolution of identity - Ansatz zur effektiven Behandlung der Coulomb-wechselwirkung
SP	quadratisch planare (square planar) Koordination des Zentralatoms
SPY	quadratisch pyramidale (square pyramidal) Koordination des Zentralatoms
TBPY	trigonal bipyramidale (trigonal bipyramidal) Koordination des Zentralatoms
VCH	4-Vinylcyclohexen
UFF	Molekülmechanik-Kraftfeld (universal force field) nach <i>Rappé et al.</i>

1 ALLGEMEINE EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Die übergangsmetallkatalysierten Verknüpfungsreaktionen von 1,3-Dien-Monomereinheiten zu höhermolekularen Verbindungen, exemplarisch seien hier die Polymerisation, Cyclooligomerisierung, lineare Dimerisierung und Telomerisierung genannt, sind aufgrund der breiten Palette von Produkten mit einzigartigen Eigenschaften von großem Stellenwert für die chemische Industrie. Darüber hinaus zeichnen sich die katalytischen Reaktionszyklen dieser Prozesse durch eine hohe mechanistische Komplexität aus und sind demzufolge aus reaktionstheoretischer Sicht eine besondere Herausforderung. Strukturell definierte 'single-site' Übergangsmetallkomplexe sind die bevorzugten Katalysatoren für diese Prozesse, da sie die prinzipielle Möglichkeit der gezielten Variation der Katalysatorstruktur zur Bildung eines Produktes mit gewünschten Eigenschaften in einem Prozeß höchstmöglicher katalytischer Aktivität und Selektivität eröffnen.

Die Entwicklung effizienter, selektiver und ressourcenschonender Katalysatoren ist ein bedeutendes Feld der aktuellen Forschung in der homogenen Katalyse. Vordringliches Ziel ist es dabei, das in der Vergangenheit vielfach angewandte 'trial-and-error'-Prinzip durch eine systematische und gezielte Erforschung der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu ersetzen. Die Anwendung kombinatorischer Prinzipien in der experimentellen Versuchsdurchführung als auch die theoretische Modellierung katalytischer Reaktionszyklen (bzw. die symbiotische Kombination beider Ansätze) stellen heutzutage die effizientesten Strategien zur Erlangung eines umfassenden Einblickes in die Wirkprinzipien eines Katalysators dar.

Die computergestützte Simulation der Eigenschaften chemischer Systeme (sog. molecular modeling) hat sich zu einem außergewöhnlich wertvollen Instrument in nahezu allen Gebieten der Chemie entwickelt. Sie ist beispielsweise ein integraler Bestandteil im Prozeß des Wirkstoffdesigns in der pharmazeutischen Industrie. Mit der im vorangegangenen Jahrzehnt erfolgten Entwicklung verlässlicher Methoden der nichtempirischen Quantenchemie zur genauen Behandlung von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle konnte das Anwendungsspektrum theoretischer Methoden entscheidend um das Studium von Reaktionszyklen der metallorganischen Komplexkatalyse auf quantitativem Niveau erweitert werden.¹ In der Erforschung katalytischer Wirkprinzipien haben sich theoretische Methoden heutzutage neben dem Experiment als gleichberechtigter Partner etabliert.

Die theoretische Modellierung erlaubt das detaillierte Studium individueller Elementarschritte eines katalytischen Reaktionszyklus auf atomarem Niveau, deren eindeutige Charakterisierung nach strukturellen, elektronischen und energetischen Aspekten, sowie die Bestimmung des wahrscheinlichsten Reaktionspfades als Resultat der direkten Evaluierung alternativer Wege. Dies erlaubt Einsichten in den Mechanismus eines Prozesses, die so anderweitig nicht oder nur unvollkommen erzielt werden können. Von besonderem Wert dabei ist der unmittelbare Zugang zum ursächlichen Verständnis der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen, aus dem sich zielgerichtete Strategien für ein 'maßgeschneidertes' Katalysatordesign ableiten.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die theoretisch-mechanistische Untersuchung der vollständigen Reaktionszyklen der experimentell eingehend untersuchten nickelkatalysierten

Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens. Damit wird ein wesentlicher Beitrag sowohl zur weiteren Aufklärung als auch zum ursächlichen Verständnis der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen für diesen Prozeß angestrebt und darüber hinaus die Zielstellung verfolgt, die thermodynamischen und kinetischen Voraussetzungen einer effizienten Katalyse weiterführend zu klären.

Der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens kommt aus reaktionstheoretischer Sicht eine fundamentale Bedeutung zu, die sich auf folgenden beiden Aspekten gründet: **(I)** Die mechanistisch komplexen Reaktionszyklen umfassen wesentliche Typen metallorganischer Elementarreaktionen und **(II)** ist dieser Prozeß ein bedeutender Vertreter komplexkatalysierter, stereoselektiver C—C-Verknüpfungsreaktionen. Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildeten die von der Mülheimer Gruppe (*G. Wilke* und Mitarbeiter am MPI für Kohlenforschung in Mülheim) vorgeschlagenen, experimentell begründeten katalytischen Zyklen (*vide infra*).²

Die hier vorgestellten theoretisch-mechanistischen Studien umfassen folgende Aspekte:

- Die theoretische Verifikation der vorgeschlagenen Katalysezyklen mittels detaillierten Studiums aller maßgeblichen Elementarprozesse der vollständigen Reaktionszyklen. Dies umfaßt die Lokalisierung und Charakterisierung der Key-Strukturen (Edukte, Produkte, reaktive Intermediate, Übergangszustands-Strukturen), die entlang des Minimum-Energieweges für individuelle Prozesse durchlaufen werden.
- Die Analyse der strukturellen, elektronischen, und energetischen Aspekte einzelner Elementarschritte, aus der sich ein ursächliches Verständnis der Natur dieser Schritte sowie die Möglichkeit zu deren gezielter Beeinflussung ableitet und damit die Steuerung des Gesamtprozesses (Aktivität und Selektivität) ermöglicht.
- Die Bestimmung des wahrscheinlichen Reaktionspfades für jeden der individuellen Elementarschritte als Resultat der expliziten Untersuchung alternativer, plausibler Möglichkeiten, einhergehend mit der Ableitung der Gründe, die diesen Pfad vor allen anderen begünstigen.
- Die Erweiterung und Präzisierung bestehender mechanistischer Vorstellungen durch **(I)** die strukturelle, elektronische und energetische Klärung der thermodynamischen und kinetischen Aspekte der Elementarprozesse als auch der Gesamtreaktion und durch **(II)** exakt begründete Einsichten in die katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen.

2 QUANTENCHEMISCHE METHODEN ZUR BEHANDLUNG VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

2.1 GENERELLER ÜBERBLICK

Zur erfolgreichen theoretischen Modellierung komplexkatalytischer Reaktionszyklen ist es aus methodischer Sicht notwendig, für individuelle Elementarschritte die Energetik (thermodynamische und kinetische Aspekte), die Dynamik und die geometrische Struktur der beteiligten Key-Strukturen (Edukte, Produkte, reaktive Intermediate, Übergangszustands-Strukturen) adäquat zu beschreiben. Im folgenden wird ein knapper Überblick bewährter nichtempirischer quantenchemischer Methoden zur Behandlung von Grundzustandseigenschaften von Übergangsmetallverbindungen gegeben, ohne das gesamte Spektrum theoretischer Methoden zu beleuchten. Es wird bewußt auf die vertiefte Darstellung der theoretischen Grundlagen dieser Methoden verzichtet, die in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln sowie in modernen Lehrbüchern der theoretischen Chemie ausgeführt sind.³ So findet man in der Literatur eine ganze Reihe von vergleichenden Studien und Übersichtsartikeln zur Eignung verschiedener nichtempirischer quantenchemischer Methoden zur Behandlung von Verbindungen der Übergangsmetalle als auch zur Untersuchung komplexkatalytischer Elementarschritte.⁴⁻⁶

Traditionelle 'first-principle'-Methoden, die auf der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung beruhen, haben sich seit mehreren Jahrzehnten als Standardverfahren zur zuverlässigen Behandlung organischer Moleküle etabliert.⁷ Die Anwendung der einfachsten dieser Methoden, die Hartree-Fock-(HF)-Methode,⁸ auf Verbindungen der Übergangsmetalle setzte um das Jahr 1970 ein.⁹ Die HF-Methode ignoriert die Korrelation zwischen der Bewegung von Elektronen unterschiedlichen Spins und ist im allgemeinen wenig erfolgreich bei der akkuraten Abschätzung geometrischer und energetischer Daten. Vielfach werden Bindungslängen zu lang und Bindungsenergien zu gering berechnet. Darüber hinaus versagt diese Methode sehr häufig in der ausgewogenen Beschreibung verschiedener Typen der Übergangsmetall—Ligand-Koordination (z.B. einzähnig gegenüber mehrzähnig). Das Versagen der HF-Methode zur adäquaten Behandlung von Übergangsmetallkomplexen dokumentiert sich im besonderen für 3d-Elemente.^{4h-j} Der numerische Aufwand der HF-Methode skaliert formal mit N^4 , wobei N die Größe der Basissatzentwicklung beschreibt. Die Ausnutzung effizienter Algorithmen reduziert den Aufwand auf $\sim N^2$ und für große Systeme skaliert der Aufwand linear mit N .¹⁰ Mit diesen Techniken ist es gegenwärtig möglich, molekulare Systeme, die durch mehrere 1000 Basisfunktionen beschrieben werden, zu behandeln.

Die Korrelation zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins, die entscheidend die Bindungswechselwirkung in Übergangsmetallkomplexen beeinflusst, kann auf verschiedene Weise genähert behandelt werden. Es existiert ein breites Spektrum wellenfunktionsbasierter Methoden zur Berücksichtigung der Korrelationseffekte in unterschiedlichem Ausmaß, die somit prinzipiell die systematische Verbesserung der Ergebnisse hin zur gewünschten Genauigkeit ermöglichen.

Weitverbreitet, weil kostengünstig und relativ einfach implementierbar, sind störungstheoretische Ansätze zur genäherten Einbeziehung der Elektronenkorrelation, mit der Møller-Plesset-Entwicklung als populärster Form.¹¹ Der Aufwand der numerisch effizientesten dieser Methoden, MP2, skaliert formal mit N^5 , und kann durch effektive Algorithmen und Techniken jedoch auf $\sim N^3$ reduziert werden.^{12,13} Die MP2-Methode hat sich zur verlässlichen Reproduktion struktureller Parameter für eine breite Palette von Übergangsmetallverbindungen bewährt, während zur Abschätzung von Bindungs- und Reaktionsenergien, selbst auf halbquantitativem Niveau, oftmals genauere und damit aufwendigere post-HF-Methoden notwendig werden. Dieses insgesamt positive Bild muß für den Fall der 3d-Übergangsmetalle deutlich korrigiert werden. Hier spielen Korrelationseffekte eine besonders dominierende Rolle, die sich mittels störungstheoretischer Entwicklungen nicht adäquat berücksichtigen lassen. Als genereller Trend, korrigiert die MP2-Methode die Fehler der HF-Behandlung in zu starkem Ausmaß. Daraus resultieren deutlich zu kurze Bindungslängen mit konsequenterweise zu hohen Bindungsenergien für die 3d-Übergangsmetall—Ligand-Wechselwirkung. Die Erweiterung der Störungsentwicklung auf höhere Glieder, MP3 und MP4, die den numerischen Aufwand deutlich anwachsen läßt, erbringt keine grundsätzliche Verbesserung dieser Situation.

Wellenfunktionsbasierte Methoden, welche die Elektronenkorrelation selbstkonsistent behandeln und somit zu einem größeren Maße erfassen, bewirken eine deutliche Verbesserung. Von besonderer Attraktivität ist die CCSD(T)-Methode,¹⁴ die Resultate in hoher Güte liefert, selbst in Fällen in denen die Mehrzahl der übrigen post-HF-Methoden versagen.^{4h,4i,15} Die hohe Genauigkeit dieser Methode bedingt allerdings einen signifikant erhöhten numerischen Aufwand, der sich aus zwei Aspekten ableitet. Einerseits skaliert die CCSD(T)-Methode formal mit N^6 - N^7 und andererseits erfordert sie eine deutlich größere Basissatzentwicklung verglichen mit der HF-Methode. Die häufig in der Literatur zu findenden CCSD(T)-Berechnungen mit Basissätzen der Qualität 'double- ζ + Polarisation' stellen sicherlich kein adäquates Basissatzniveau für diese Methode dar. Bedingt durch den enormen numerischen Aufwand wird die CCSD(T)-Methode bevorzugt zur Evaluierung anderer Methoden an minimalen Modellsystemen (~ 10 Atome) eingesetzt. Ihre Anwendung zur theoretischen Untersuchung komplexer Reaktionszyklen, selbst für minimale Katalysatormodelle von eingeschränkter Aussagekraft, oder das Studium individueller Schritte für chemisch realistische Modelle ist gegenwärtig ökonomisch nicht praktikabel. Diese Situation kann sich in den nächsten Jahren ändern, da mit der Verfügbarkeit effizienter Strategien eine drastische Reduktion des numerischen Aufwandes zu erwarten ist.^{16,17}

Ein alternativer Zugang zur Energie und zu den Grundzustandseigenschaften eines molekularen Systems wurde von *Kohn* und *Sham* formuliert.^{18b} Dieser Ansatz wird gewöhnlich als Dichte-Funktional-Theorie-(DFT)-Methode¹⁸ bezeichnet und basiert auf dem Theorem von *Hohenberg* und *Kohn*,^{18a} wonach die Grundzustandsenergie E eines molekularen Systems eindeutig durch seine Elektronendichte ρ bestimmt ist. Der direkte Zusammenhang zwischen beiden Größen ist hingegen nicht exakt bekannt. Somit hängt die Anwendbarkeit der DFT-Methode als auch die Güte der Resultate ursächlich vom Auffinden genäherter, aber hinreichend genauer Zusammenhänge zwischen Energie und

Elektronendichte ab, welches an physikalischen Argumenten orientiert erfolgt. Darüber hinaus ist hier die prinzipielle Möglichkeit der systematischen Verbesserung der Ergebnisse durch ein wohldefiniertes Spektrum von Methoden zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf unterschiedlichem Niveau nicht gegeben. Der ursprünglich von *Kohn* und *Sham*^{18b} vorgeschlagene Ansatz, die Energie als Funktion der Elektronendichte aufzufassen, der später als lokale Dichtenäherung (LDA) bezeichnet wurde, liefert in vielen Fällen verbesserte strukturelle Daten im Vergleich zur HF-Behandlung, obgleich energetische Daten weiterhin unzureichend reproduziert werden. Eine signifikante Verbesserung der Genauigkeit der DFT-Methode konnte durch die Formulierung von Ausdrücken für die Austausch-Korrelationsbeiträge erreicht werden, die neben der Elektronendichte ebenso von deren Gradienten abhängen und üblicherweise als verallgemeinerte Gradienten-Näherung^{19e} (GGA) bezeichnet wird. Diese Entwicklung setzte nach 1980 ein, mit *Becke*,¹⁹ *Perdew*,²⁰ und anderen²¹ als Protagonisten. Erprobte GGA Austausch-Korrelationsfunktionale sind BP86,^{19b,20c,d} BLYP,^{21a} PW91,^{20f} PBE,^{20g} und RPBE.^{21d,e} Als interessante Alternative wurden sogenannte Hybridfunktionale vorgeschlagen, die durch die Beimischung von exakten Hartree-Fock-Austauschenergiebeiträgen charakterisiert sind.^{22a-c} Die populärste dieser Hybridmethoden ist B3LYP,^{22d} die allerdings vom Originalvorschlag geringfügig abweicht.^{22b} Zusammen mit BP86, stellt B3LYP die gegenwärtig am häufigsten verwendete genäherte DFT-Methode zur Behandlung von Verbindungen der Übergangsmetalle dar. Die Formulierung neuer, genauerer Funktionale ist ein aktives Feld in der theoretischen Chemie und Physik. Gegenwärtig befinden sich neuere, vielversprechende GGA Funktionale^{21c,23} als auch eine neue Generation, die neben der Elektronendichte und ihrer ersten Ableitung, zusätzlich ihre zweite Ableitung berücksichtigt,²⁴ im Prozeß der systematischen Evaluierung für Übergangsmetallkomplexe.

Die Güte der mit der GGA- und Hybrid-DFT-Methoden berechneten strukturellen und energetischen Resultate ist vielfach mit jener der CCSD(T)-Methode vergleichbar. Für Verbindungen der 3d-Übergangselemente sind DFT-Methoden in der Genauigkeit störungstheoretischen Methoden deutlich überlegen. In Abhängigkeit der untersuchten Verbindungsklasse, ist das eine oder andere Funktional in der Qualität der Ergebnisse gegenüber anderen Funktionalen geringfügig bevorteilt, wobei moderne GGA- und Hybrid-Funktionale insgesamt ein ähnliches Verhalten zeigen. So werden Bindungsdissoziationsenergien in einer Genauigkeit von $\sim 3\text{--}5$ kcal mol⁻¹ im Vergleich zu CCSD(T)-Resultaten erhalten und sowohl Reaktionsenergien als auch Aktivierungsenergien können mit einer Fehlertoleranz in gleicher Größe relativ zu verlässlichen theoretischen oder experimentellen Werten abgeschätzt werden.^{4i,4k,6} Die hohe Genauigkeit der DFT-Methode ist darüber hinaus, im Vergleich zu hochkorrelierten post-HF-Methoden ähnlicher Güte (z.B. CCSD(T)), mit einem signifikant geringeren numerischen Aufwand verbunden. Die DFT-Methode zeigt formal ein analoges Skalierungsverhalten wie die HF-Behandlung und verlangt zudem Basissätze vergleichbarer Qualität. Sie unterscheidet sich damit in beiden Aspekten deutlich von hochkorrelierten post-HF-Methoden und erlaubt somit die routinemäßige Behandlung molekularer Systeme ähnlicher Größenordnung, wie für die HF-Methode beschrieben.

Der bedeutende methodische Fortschritt in der numerischen Quantenchemie für die Behandlung von Übergangsmetallkomplexen basiert im wesentlichen auf zwei Entwicklungen: (1) der signifikanten Steigerung der Genauigkeit der DFT-Methode durch die Entwicklung moderner GGA- und Hybridfunktionale und (2) der adäquaten Erfassung des Einflusses wesentlicher relativistischer Effekte durch skalar-relativistische effektive Rumpfpotentiale.^{4f,4g,25} Beide Entwicklungen haben maßgeblichen Anteil daran, daß sowohl strukturelle als auch energetische Aspekte von Verbindungen der Übergangsmetalle in gleichermaßen hoher Qualität theoretisch beschrieben werden können, und somit die Grundlage für ein verlässliches theoretisches Studium komplexkatalytischer Reaktionszyklen gegeben ist. Auf diesem Gebiet hat sich die DFT-Methode unzweifelhaft als Standardverfahren etabliert, das die Behandlung chemisch realistischer Katalysatormodelle erlaubt.

Ungeachtet des vorteilhaften, moderaten numerischen Aufwandes der DFT-Methodik ist selbst bei fortgesetzter rasanter Entwicklung der Computertechnologie und der Entwicklung moderner Algorithmen, die den numerischen Aufwand idealerweise linear mit der Systemgröße wachsen lassen,^{10,16,17} die theoretische Behandlung vollständiger Katalysezyklen mit der gesamten Komplexität des aktiven Katalysatorsystems auf diesem Niveau in der Mehrzahl der Fälle in absehbarer Zeit nicht zu erwarten. Die notwendige, zum Teil drastische, Vereinfachung des gewählten Katalysatormodells kann einen bedeutenden Einfluß auf die Qualität der abgeleiteten Schlußfolgerungen haben. Minimale, stark vereinfachte Modelle, die damit auf hohem theoretischen Niveau untersucht werden können, aber die chemischen Realität in nur sehr begrenztem Umfang widerspiegeln, sind demzufolge oftmals in ihrer Aussagekraft wesentlicher Aspekte beraubt und können sogar zu falschen Schlußfolgerungen führen. Ein möglicher Ausweg ist die Kopplung unterschiedlicher theoretischer Methodiken zur Behandlung chemisch verschiedener Regionen des Katalysators. Exemplarisch sei hier die kombinierte quantenmechanische und molekülmechanische QM/MM-Methode²⁶ genannt, welche die Stärken der QM- und MM-Methoden gewinnbringend zu vereinen versucht. In diesem Ansatz wird für einen gegebenen Katalysatorkomplex die chemisch relevante Region (in der z.B. Bindungs-knüpfung bzw. -bruch erfolgen) mittels einer quantenchemischen Methode (QM) beschrieben, die diesen Prozeß in adäquater Weise zu beschreiben vermag (z.B. die DFT-Methode) während die Einflüsse der nicht direkt am Reaktionsgeschehen beteiligten meist großvolumigen Substituenten der umgebenden Liganden durch die kosteneffektive Molekülmechanik-Methode (MM) behandelt werden, die zudem eine ausgewogene Beschreibung der nichtbindenden Wechselwirkungen erlaubt. Die kombinierte QM/MM-Methodik wurde erfolgreich zum Studium von Reaktionszyklen der homogenen Katalyse angewendet²⁷ und gestattet darüber hinaus die quantitative Charakterisierung sterischer Effekte.^{27,28}

2.2 EVALUIERUNG QUANTENCHEMISCHER METHODEN ZUR BESCHREIBUNG DER 3D-ÜBERGANGSMETALL—BUTADIEN- UND —ALLYLANION-KOORDINATION

Eingehende eigene Untersuchungen zur Evaluierung verschiedener nichtempirischer quantenchemischer Methoden hinsichtlich ihrer Eignung zur adäquaten Beschreibung struktureller und energetischer Aspekte der 3d-Übergangsmetall—Butadien- und —Allylanion-Koordination zeigen folgende generelle Trends:

- Wie aus zahlreichen theoretischen Untersuchungen bekannt ist,^{4h-i,5i} haben dynamische und nichtdynamische Korrelationseffekte einen bedeutenden Einfluß auf die Bindungswechselwirkungen in Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle. Dieser Einfluß ist in besonders starkem Maße für elektronenreiche 3d-Elemente in niedriger Oxidationsstufe ausgeprägt.
- Im Einklang damit erweist sich die HF-Methode als vollständig ungeeignet zur ausgewogenen Beschreibung struktureller und energetischer Aspekte der 3d-Übergangsmetall—Butadien- und —Allylanion-Koordination.
- Die genäherte Berücksichtigung dynamischer Korrelationseffekte mittels Møller-Plesset-Störungstheorie (z.B. MP2), ausgehend von der unzureichenden Beschreibung durch die HF-Methode, führt zu einer nur geringfügigen Verbesserung der Situation für die hier untersuchten Ni⁰- und Ni^{II}-Komplexe. Beide Methoden, HF und MP2, erlauben keine ausgewogene Behandlung verschiedener Typen der Dien—Ni⁰- (η^2 , η^4) und der Allylanion—Ni^{II}- (η^3 - π , η^1 - σ) Koordination, und sind demnach für die theoretische Modellierung der hier untersuchten Katalysezyklen nicht geeignet.
- Im Gegensatz dazu erlaubt die DFT-Methodik unter Verwendung gradientenkorrigerter Austausch-Korrelationsfunktionale die Reproduktion sowohl struktureller als auch energetischer Daten von Dien—Ni⁰- und Allyl—Ni^{II}-Komplexen in gleichermaßen hoher Güte. Die Strukturdaten werden in exzellenter Übereinstimmung mit verfügbaren Röntgenkristallstrukturen berechnet. Für alle experimentell zugänglichen Spezies der untersuchten Katalysezyklen wurde jeweils die experimentell charakterisierte stereoisomere Form als thermodynamisch stabilstes Isomer unter der Vielzahl existierender Möglichkeiten berechnet und darüber hinaus die Gleichgewichtslage zwischen verschiedenen Isomeren in exakter Übereinstimmung mit dem Experiment bestimmt. Exemplarisch seien hier die [Ni^{II}(bis(η^3)-Octadiendiyl)L]-, [Ni^{II}(η^3 , η^1 -Octadiendiyl)L]- und [Ni^{II}(bis(η^3)-Dodecatriendiyl)]-Intermediate der Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens genannt. Die aus experimentellen Daten abgeschätzten totalen Aktivierungsbarrieren der einzelnen Katalysezyklen konnten in bemerkenswerter Genauigkeit, mit einer maximalen Abweichung von < 2.0 kcal mol⁻¹, reproduziert werden (*vide infra*).
- Die evaluierten gängigen gradientenkorrigeren Austausch-Korrelationsfunktionale liefern ähnliche strukturelle und energetische Resultate, wobei die Kombination des Austauschfunktionals von Becke^{19b} mit dem Korrelationsfunktional von Perdew^{20c,d} (BP86) für die hier untersuchten Komplexe die beste Übereinstimmung mit experimentellen Referenzdaten ergibt. In Benchmark-Untersuchungen konnte gezeigt werden,^{6c,6d} daß das BP86-Funktional die Bestimmung thermodynamischer Reaktionsenergien und kinetischer

Aktivierungsbarrieren in hervorragender Übereinstimmung (mit einer Genauigkeit von ~ 2 kcal mol⁻¹) mit den genauesten derzeit verfügbaren hochkorrelierten post-HF-Methoden (z.B. CCSD(T)) für die titan- und nickelkatalysierte C—C-Bindungsknüpfungsreaktion erlaubt. Die sehr ähnliche Struktur der aktiven Spezies läßt eine höhere Genauigkeit in der Bestimmung energetischer Daten für stereoisomere Reaktionswege als auch für konkurrierende Elementarreaktionen der einzelnen Katalysezyklen erwarten.

- Das BP86-Funktional besticht einerseits durch die Güte der Ergebnisse und ist zudem ökonomisch vorteilhaft. Als Alternative zu den in Ref. 10c,d beschriebenen Algorithmen, läßt sich für GGA-Funktionale die Coulombwechselwirkung ebenfalls genähert mittels RI-Entwicklung (Resolution of Identity) behandeln.^{29d} Dies führt zu einer deutlichen Reduktion (ca. Faktor 4 für C₁-Systeme) des numerischen Aufwandes der hier untersuchten Größe der Katalysatorkomplexe, ohne Einbußen in der Genauigkeit. Der durchschnittliche Fehler in der Reproduktion relativer energetischer Daten zwischen konventionellem und RI-Ansatz beläuft sich auf < 0.1 kcal mol⁻¹. Exzellente gefittete Hilfsbasissätze für die RI-Behandlung der Coulombwechselwirkung sind von *Ahlrichs* bekannt.^{29a-c}
- Insgesamt sichert die Anwendung der DFT-Methodik mit dem BP86-Funktional die Beschreibung struktureller, elektronischer und energetischer Aspekte einzelner Elementarschritte in hoher Genauigkeit bei gleichzeitig moderatem numerischen Aufwand (verglichen mit hochkorrelierten post-HF-Methoden). Wie gezeigt wird, ermöglicht dies die theoretische Verifikation und Präzisierung der experimentell fundierten mechanistischen Vorschläge der Reaktionszyklen für die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens, sowie die unmittelbare Erforschung der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen für die realen Katalysatorkomplexe.

3 EINFÜHRUNG IN DIE NICKELKATALYSIERTE CYCLOOLIGOMERISIERUNG DES 1,3-BUTADIENS

Die Übergangsmetallkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens ist einer der Schlüsselprozesse der homogenen Katalyse.^{2,30} Eine Reihe strukturell definierter Übergangsmetallkomplexe aber auch Ziegler-Natta-Systeme wurden als aktive Katalysatoren für die stereoselektive Cyclooligomerisierung von 1,3-Dienen entwickelt.³¹ Unter all diesen Katalysatorsystemen nehmen Nickelkomplexe eine herausgehobene Stellung ein, da sie einerseits durch die große Vielfältigkeit ihres Einsatzes als Katalysatoren für unterschiedliche Cyclooligomerisierungsreaktionen bestehen, und zum anderen Gegenstand intensiver experimentell-mechanistischer Studien waren.³²

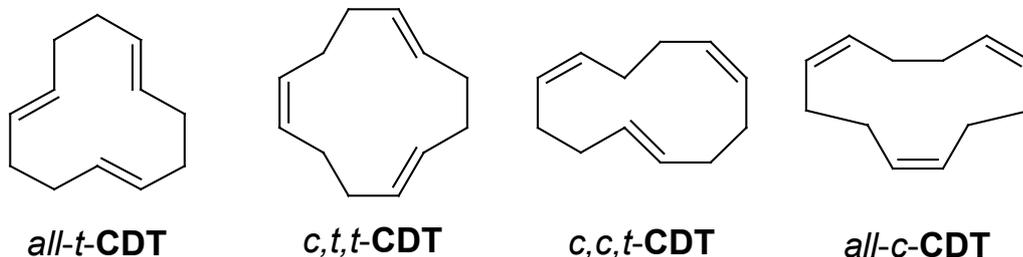
Die katalytische Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens wurde erstmalig von *Reed* im Jahre 1954 beschrieben,³³ der modifizierte *Reppe*-Katalysatoren einsetzte. Dessen ungeachtet, bleibt es das unbestrittene Verdienst von *Wilke* und seinen Mitarbeitern in bahnbrechenden, umfassenden und systematischen mechanistischen Untersuchungen die Bedeutung und die Vielseitigkeit nickelkatalysierter Cyclooligomerisierungsreaktionen der 1,3-Diene offengelegt zu haben.^{32,34}

Nickelkomplexe vermögen in Abhängigkeit der Struktur des aktiven Katalysatorkomplexes die Bildung von C₈- und C₁₂-Cycloolefinen durch die Verknüpfung von zwei bzw. drei Butadien-Monomereinheiten entlang unterschiedlicher Reaktionskanäle zu katalysieren. Der "ligandstabilisierte" [Ni⁰(Butadien)₂L]-Komplex ist experimentell eindeutig als aktiver Katalysatorkomplex verifiziert, der in der überwiegenden Zahl der Fälle C₈-Cycloolefine als Hauptprodukte liefert, wobei der Ligand L typischerweise ein Alkyl-/Arylphosphin PR₃ oder -phosphit P(OR)₃ ist.³⁵ Unter moderaten Reaktionsbedingungen cyclodimerisiert dieser Katalysatortyp 1,3-Butadien zu einem Gemisch der drei hauptsächlich gebildeten Cyclodimerenprodukte,³⁵ dies sind das *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien (*cis,cis*-COD), das 4-Vinylcyclohexen (VCH) und das *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (*cis*-1,2-DVCB).³⁶ In umfassenden experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Zusammensetzung der Cyclodimerenprodukte entscheidend durch die Eigenschaften des Liganden L bestimmt werden kann, wobei sich das *cis,cis*-COD als einziges Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten läßt (C₈-Produktselektivität > 95%).^{35,37}



Für den Fall schwach koordinierender Liganden L, die durch Butadien leicht unter Bildung sogenannter 'nackter' Nickelkomplexe verdrängt werden können, kann noch ein drittes Butadien aktiv in den Prozeß der Cyclooligomerisierung einbezogen werden. Für diesen Katalysatortyp ist der [Ni⁰(Butadien)_x]-Komplex die katalytisch aktive Spezies und es erfolgt bevorzugt die Bildung von C₁₂-Cyclotriolefinen. Vom Hauptprodukt der Cyclotrimerisierung

des 1,3-Butadiens, dem 1,5,9-Cyclododecatrien (CDT), sind vier Stereoisomere bekannt. Im katalytischen Prozeß werden jedoch nur drei Stereoisomere gebildet; dies sind das *trans,trans,trans*-CDT (*all-t*-CDT), das *cis,trans,trans*-CDT (*c,t,t*-CDT) und das *cis,cis,trans*-CDT (*c,c,t*-CDT). Dabei entsteht das *all-t*-CDT als Hauptprodukt (C₁₂-Produktselektivität > 90%), während *cis,cis,cis*-CDT (*all-c*-CDT) im Produktgemisch nicht auftritt.³⁸



Die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens gilt als einer der mechanistisch am detailliertesten untersuchten Prozesse in der metallorganischen Komplexkatalyse. Zwei grundlegende katalytische Prinzipien wurden hier erstmals beobachtet: (**I**) daß die Selektivität der Cyclodimerenbildung entscheidend durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden L gesteuert werden kann, was heutzutage allgemein als 'maßgeschneidertes Liganddesign' bezeichnet wird, und (**II**) daß die Reaktivität im Cyclooligomerisierungsprozeß eng mit der Selektivität verknüpft ist. Darüber hinaus stellten die Isolierung und Charakterisierung des bis(η^3)-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes als reaktives Intermediat im Reaktionszyklus der Bildung von C₁₂-Cyclotriolefinen,³⁹ sowie die detaillierte Untersuchung individueller Elementarschritte in stöchiometrischen Reaktionen bedeutende Etappen in der Entwicklung des mechanistischen Verständnisses in der homogenen Katalyse dar.

Ungeachtet der bahnbrechenden und systematischen experimentellen Studien durch die Mülheimer Gruppe,^{32,34} die entscheidend zu einem ersten umfassenden mechanistischen Verständnis der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens beigetragen haben, sind einige wesentliche mechanistische Aspekte weiterhin nicht ausreichend geklärt (*vide infra*). Ausgehend von den von der Mülheimer Gruppe vorgeschlagenen Katalysezyklen für die Bildung von C₈- und C₁₂-Cyclooligomeren wird durch die hier vorgestellte detaillierte und umfassende theoretische Untersuchung aller relevanten Elementarprozesse auf atomarem Niveau ein wesentlicher Beitrag zum vertieften Verständnis der katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen erbracht, der zum Vorschlag theoretisch verifizierter, präzisierter Reaktionszyklen für beide Reaktionskanäle führt. Neben der eindeutigen strukturellen, elektronischen und energetischen Charakterisierung individueller Elementarschritte, wird deren Beeinflussung durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden L explizit aufgeklärt, und zudem ein mit allen experimentellen Untersuchungen konsistentes mechanistisches Bild der Selektivitätssteuerung vermittelt.

Die Darstellung der Ergebnisse gliedert sich in folgende Punkte: Zunächst werden die bekannten mechanistischen Details zusammengefaßt und die von der Mülheimer Gruppe vorgeschlagenen Katalysezyklen für den C₈- und den C₁₂-Reaktionskanal vorgestellt (Kap. 3.1), gefolgt von einer Beschreibung der verwendeten theoretischen Methoden und der

gewählten Katalysatormodelle (Kap. 4). Daran schließt sich die detaillierte Erforschung individueller Elementarschritte für den generischen $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_2\text{PH}_3]$ -Katalysatorkomplex des C₈-Kanals und den $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_x]$ -Katalysatorkomplex des C₁₂-Kanals an (Kap. 5). Die Beeinflussung aller bedeutenden individuellen Elementarprozesse des C₈-Reaktionskanals durch elektronische und sterische Faktoren im realen $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_2\text{L}]$ -Katalysatorkomplex ist Gegenstand nachfolgender expliziter Untersuchungen (Kap. 6). Die theoretisch verifizierten und präzisierten Katalysezyklen für die Bildung von C₈- und C₁₂-Cyclooligomeren werden in Kapitel 7 vorgestellt, und nachfolgend wird eine konsistente mechanistische Sicht der Selektivitätssteuerung für beide Reaktionskanäle gegeben, als auch das Verständnis der C₈:C₁₂-Produktselektivität vermittelt (Kap. 8).

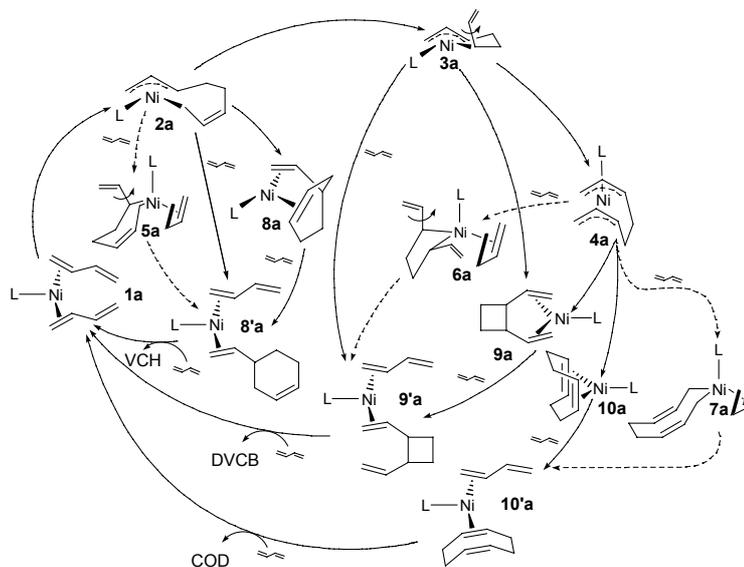
Die hier vorgestellte theoretisch-mechanistische Studie beschreibt erstmalig die umfassende theoretische Durchdringung der vollständigen Katalysezyklen der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens. Aus der Literatur sind bislang keine vergleichbaren theoretischen Untersuchungen bekannt. Einzig eine Molekülmechanik-Studie begrenzter Aussagekraft wurde publiziert,⁴⁰ die zudem ausschließlich auf die thermodynamische Stabilität ligandstabilisierter Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies fokussiert.

3.1 KATALYTISCHE REAKTIONSZYKLEN FÜR DIE BILDUNG VON C₈-CYCLOOLIGOMEREN

In umfangreichen experimentellen Untersuchungen konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens in einem Mehrschrittprozeß erfolgt,^{32,41} und nicht wie alternativ vorgeschlagen, in einem Schritt durch die synchrone Verknüpfung von zwei oder drei Butadien-Monomereinheiten.⁴² Die Nickelmatrix unterliegt im Verlaufe des Mehrschritt-Additions-Eliminierungs-Mechanismus einem fortwährenden Wechsel ihres Oxidationszustandes, $\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{II}}$. Der Mehrschritt-Mechanismus konnte entscheidend durch die Isolierung und Charakterisierung von Octadiendiyl—Ni^{II}- und Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexen als reaktive Intermediate der nickelkatalysierten Bindungsknüpfung zwischen zwei und drei Butadienen bestätigt werden.^{39,43,44} Der Mehrschritt-Mechanismus wird darüber hinaus durch die Stereochemie der gebildeten Cyclodimere substituierter 1,3-Diene⁴⁵ oder des deuteriummarkierten Butadiens⁴⁶ gestützt, die nicht als Ergebnis eines Einstufenprozesses zu erklären ist.

Der von der Mülheimer Gruppe vorgeschlagene Katalysezyklus für den C₈-Cyclooligomer-Reaktionskanal ist in Schema 1 schematisch dargestellt.^{32,43} Ausgehend vom aktiven $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_2\text{L}]$ -Katalysatorkomplex **1a**, erfolgt die Bildung des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Komplexes unter oxidativer Kopplung der beiden koordinierten Butadiene. Der $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Komplex ist die entscheidende Spezies des Katalysezyklus und liegt in mehreren Konfigurationen vor, die sich hinsichtlich der Koordination des Octadiendiyl-Gerüsts am Nickel unterscheiden. Dies sind im einzelnen, die η^3, η^1 -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2a** und **3a**, die bis(η^3)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **4a** und die bis(η^1)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **5a**, **6a**, **7a**. Die terminalen allylischen Gruppen des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Komplexes unterliegen Umlagerungsprozessen, die wesentliche Elementarschritte des

Reaktionszyklus darstellen. Die Bildung der drei primären Cyclodimeren erfolgt entlang konkurrierender Routen der reduktiven Eliminierung unter C—C-Verknüpfung, die ausgehend von unterschiedlichen $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Spezies die $[\text{Ni}^0(\text{Cyclodimer})\text{L}]$ -Produktkomplexe **8a**, **9a** und **10a** liefern. Die Freisetzung der Cyclodimeren erfolgt im nachfolgenden Prozeß der Verdrängung durch frisches Butadien, der ohne signifikante kinetische Barriere behaftet sein sollte, und den Katalysezyklus mit der Bildung des aktiven Katalysatorkomplexes **1a** abschließt. Die Route zur Bildung des VCH geht von der $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies **2a** aus, während *cis,cis*-COD durch C—C-Verknüpfung in der bis(η^3)-Spezies **4a** entsteht. Das *cis*-1,2-DVCB kann über zwei plausible Routen gebildet werden, wobei sowohl die $\eta^3, \eta^1(\text{C}^3)$ -Spezies **3a** als auch die bis(η^3)-Spezies **4a** als Ausgangspunkt in Betracht kommen.



Schema 1. Katalysezyklus der $[\text{Ni}^0\text{L}]$ -katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens zur Bildung von C_8 -Cyclooligomer-Produkten (nach *Wilke* und Mitarbeitern)^{32,43}.

Für die reduktive Eliminierung unter C—C-Verknüpfung wurden zwei mechanistische Alternativen vorgeschlagen, die sich hinsichtlich des Koordinationstyps der allylischen Gruppe in den postulierten reaktiven Intermediaten unterscheiden. Dem ersten Vorschlag folgend,⁴⁷ sollte die reduktive Eliminierung auf direktem Pfad ausgehend von $\eta^3\text{-}\pi$ -Octadiendiyl— Ni^{II} -Spezies erfolgen. Diese Reaktionspfade sind in Schema 1 durch ausgezogene Linien gekennzeichnet, wobei VCH beispielsweise entlang des Pfades **2a** \rightarrow **8a** gebildet werden sollte. In einem zweiten Mechanismus^{34,43} werden bis($\eta^1\text{-}\sigma$)-Octadiendiyl— Ni^{II} -Spezies als reaktive Intermediate postuliert, die als Vorstufen der reduktiven Eliminierung durchlaufen werden. Diese Pfade sind durch gestrichelte Linien in Schema 1 gekennzeichnet, wobei demnach der Pfad **2a** \rightarrow **5a** \rightarrow **8'a** zur Bildung des VCH führt.

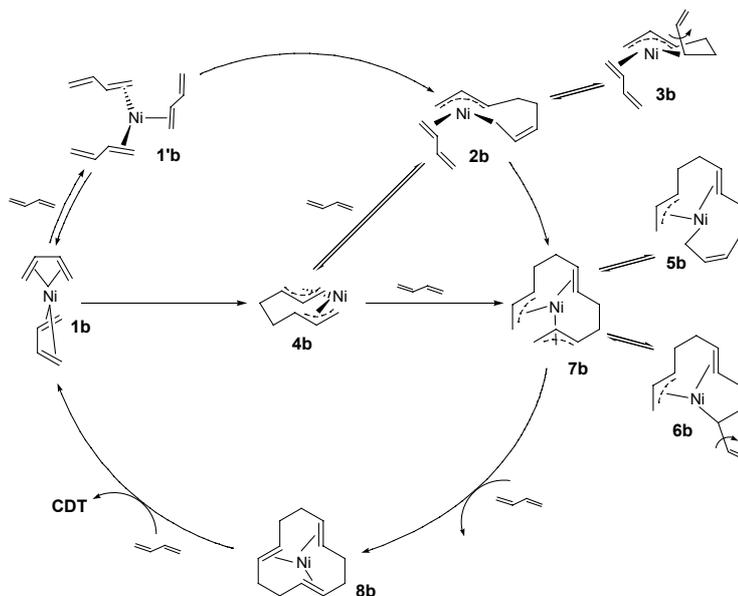
Der vorgeschlagene Katalysezyklus in Schema 1 wurde entscheidend durch stöchiometrische Cyclodimerisierungsreaktionen gestützt.⁴³ Die verschiedenen Octadiendiyl— Ni^{II} -Spezies **2a-7a** sollten nebeneinander in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen, da es keinerlei experimentelle Hinweise darauf gibt, daß die

gegenseitige Umlagerung dieser Spezies mit einer signifikanten kinetischen Barriere behaftet ist. Das $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Stereoisomer von **2a** ist eindeutig als thermodynamisch begünstigtes direkt gebildetes Produkt der oxidativen Kopplung sowohl von 1,3-Butadien als auch von substituierten 1,3-Dienen bestätigt, das sich nachfolgend leicht in **4a** umlagert, wobei das bis($\eta^3\text{-syn}$)-Isomer thermodynamisch bevorzugt ist.^{43,44} In detaillierten NMR-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß die Lage des Gleichgewichtes zwischen **2a** und **4a** entscheidend durch die Eigenschaften des Liganden L bestimmt wird.⁴³ Für den Fall starker σ -Donoren (L = PCy₃, P(*i*Pr)₃) wird **2a** ausschließlich nachgewiesen, während **4a** als thermodynamisch stabilere Form sowohl für schwache σ -Donoren (L = PPh₃) als auch für π -Akzeptoren (L = P(OC₆H₄-*o*-Ph)₃) verifiziert wurde. Die in der Reaktionsverfolgung der stöchiometrischen Cyclodimerisierung mittels NMR charakterisierten $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ - und bis($\eta^3\text{-syn}$)-Stereoisomere von **2a** und **4a** machen eine Umlagerung der Konfiguration der terminalen allylischen Gruppen im [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplex unumgänglich. Diese Umlagerungsprozesse können nach allen bekannten experimentellen Befunden als kinetisch schnell angenommen werden. Ausgehend vom charakterisierten, thermodynamisch bevorzugten bis($\eta^3\text{-syn}$)-Isomer von **4a** wird im nachfolgenden Schritt der reduktiven Eliminierung nicht das direkt zugängliche *trans,trans*-COD, sondern das *cis,cis*-COD gebildet.⁴³ Dies unterstreicht die Bedeutung allylischer Umlagerungsprozesse für das Verständnis des Katalysezyklus. Die $\eta^3,\eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies **2a** ist als Eduktspezies zur direkten Bildung des VCH bewiesen, während Indizien indirekt darauf hindeuten, das *cis*-1,2-DVCB ausgehend von **4a** gebildet werden sollte.⁴³ Weiterhin konnte die Reversibilität der oxidativen Kopplung und der reduktiven Eliminierung (ausgehend von **9a** und **10a**) nachgewiesen werden.^{43,44a,48}

3.2 KATALYTISCHE REAKTIONSZYKLEN FÜR DIE BILDUNG VON C₁₂-CYCLOOLIGOMEREN

Der allgemeine von der Mülheimer Gruppe vorgeschlagene Katalysezyklus für die Bildung von C₁₂-Cyclooligomeren ist in Schema 2 dargestellt.^{32,38} Der aktive [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplex, der in verschiedenen Formen der jeweiligen [Ni⁰(Butadien)₂]-Spezies **1b** und der [Ni⁰(Butadien)₃]-Spezies **1'b** vorliegen kann, unterliegt der raschen oxidativen Kopplung von zwei koordinierten Butadienen, was zur Bildung des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes führt, der gegebenenfalls durch weiteres Butadien koordinativ abgesättigt ist. Zwei verschiedene Routen sind für den Prozeß der oxidativen Kopplung vorstellbar. Einerseits kann die [Ni⁰(Butadien)₃]-Spezies **1'b** als aktiver Katalysatorkomplex fungieren, was zur Bildung der $\eta^3,\eta^1(\text{C}^1)$ -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2b** als direktem Kopplungsprodukt entlang der Route **1'b** → **2b** führt, während alternativ die direkte Bildung der bis(η^3)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **4b** ausgehend von der [Ni⁰(Butadien)₂]-Katalysatorspezies **1b** erfolgen kann. Die η^3,η^1 - und bis(η^3)-Konfigurationen **2b**, **3b**, **4b** des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes können als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden. Butadieneinschub in die Allyl—Ni^{II}-Bindung einer der Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies liefert den [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplex, der analog zum Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex in verschie-

denen Konfigurationen vorliegt; dies sind die η^3, η^1 -Spezies **5b** und **6b** und die bis(η^3)-Spezies **7b**. Die ebenfalls im Gleichgewicht vorliegenden bis(η^1)-Spezies des Octadiendiyl—Ni^{II}- und des Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes sind zur Wahrung der Übersichtlichkeit in Schema 2 nicht enthalten. Der [Ni⁰(CDT)]-Produktkomplex **8b** ist über die reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung ausgehend vom Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplex zugänglich. Die Bildung der CDT Produktisomere erfolgt dabei entlang konkurrierender stereochemischer Reaktionspfade für diesen Prozeß. Der katalytische Zyklus wird durch die kinetisch rasche Substitution und Freisetzung des CDT mittels frischen Butadiens unter Regeneration des aktiven [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplexes geschlossen.



Schema 2. Katalysezyklus der [Ni⁰]-katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens zur Bildung von C₁₂-Cyclooligomer-Produkten (nach *Wilke* und Mitarbeitern)^{32,38}.

Ogleich die Struktur des aktiven Katalysatorkomplexes bislang experimentell nicht eindeutig geklärt werden konnte, können formale 16e⁻ und 18e⁻ Isomere von **1b** und **1'b** als geeignete Kandidaten angesehen werden. Ein tetraedrisch koordinierter [Ni⁰(η^4 -*cis*-2,3-Dimethylbutadien)₂]-Komplex ist experimentell verifiziert,^{44e,49} der in der Reaktion mit Donorosphinen (z.B. PCy₃) die η^3, η^1 (C¹)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies bildet.^{44e} Der in Schema 2 dargestellte Katalysezyklus konnte entscheidend durch die Isolierung und Charakterisierung der [Ni^{II}(bis(η^3), Δ ,-Dodecatriendiyl)]-Spezies **7b** als reaktives Intermediat der stöchiometrischen Reaktion von 'nackten' Ni⁰-Komplexen mit Butadien bei -40 °C gestützt werden.^{38a,39} Zwei energetisch äquivalente Stereoisomere des isolierten [Ni^{II}(bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*,-Dodecatriendiyl)]-Intermediates ließen sich NMR-spektroskopisch nachweisen, sie unterscheiden sich hinsichtlich der Enantiofläche der koordinierten Doppelbindung.^{49,50} Die NMR-spektroskopische Verfolgung der stöchiometrischen Cyclotrimerisierung bei niedrigen Temperaturen unter Zusatz von PMe₃ offenbarte eine kinetisch begünstigte allylische Isomerisierung im Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplex. Die reduktive Eliminierung wurde hingegen erst bei erhöhter Temperatur beobachtet, wobei ein Gemisch aus *all-t*-CDT und *c,t,t*-CDT gebildet wird.⁵¹ Die Bildung des direkt, ohne zusätzliche allylische

Isomerisierung, zugänglichen *c,c,t*-CDT erscheint demgegenüber kinetisch gehemmt, was aufgrund der *trans*-Orientierung der beiden *anti*-Allylgruppen im isolierten Intermediat verständlich wird. Um die reduktive Eliminierung in einen kinetisch realisierbaren Reaktionspfad zu lenken, ist demzufolge zuvor die Isomerisierung einer oder beider terminalen allylischen Gruppen erforderlich, wodurch die Bildung von *c,t,t*-CDT und *all-t*-CDT zu erklären ist. Darüber hinaus konnte in stöchiometrischen Reaktionen der Beweis erbracht werden, daß die Bildung von C₁₂-Cyclooligomeren durch die Gegenwart sowohl von Donorosphinen (z.B. PMe₃, PEt₃, PPh₃) als auch von überschüssigem Butadien kinetisch beschleunigt wird.^{38a,52} Der formale 16e⁻ [Ni⁰(CDT)]-Komplex **8b** nimmt als erstmalig dargestellter homoleptischer Olefin—Ni⁰-Komplex (*all-t*-CDT-Isomer)⁵³ eine prominente Stellung in der metallorganischen Chemie ein, und bildet überdies stabile Addukte mit Donorliganden.^{30,32c,44e,54}

3.3 UNZUREICHEND GEKLÄRTE MECHANISTISCHE ASPEKTE

Die umfassenden und systematischen Untersuchungen der Mülheimer Gruppe haben unzweifelhaft zu einem grundlegenden Verständnis der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens geführt. Dessen ungeachtet sind jedoch einige wesentliche mechanistische Aspekte bisher nicht geklärt, die Gegenstand der vorliegenden theoretisch-mechanistischen Untersuchung sind:

- Welches sind die thermodynamisch bevorzugten und katalytisch aktiven Formen der Katalysatorkomplexe der beiden Reaktionskanäle?
- Auf welche Weise erfolgt die oxidative Addition unter C—C-Verknüpfung (oxidative Kopplung) für beide Reaktionskanäle und welche der Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies wird als kinetisches Reaktionsprodukt gebildet?
- Welche Bedeutung kommt den Umlagerungsprozessen der terminalen allylischen Gruppen im Octadiendiyl—Ni^{II}- und im Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplex für den C₈- bzw. den C₁₂-Katalysezyklus zu?
- Welche der beiden für die reduktive Eliminierung unter C—C-Verknüpfung postulierten mechanistischen Alternativen ist gültig?
- Welcher der Elementarschritte der Katalysezyklen für beide Reaktionskanäle ist als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen?
- Welche Faktoren kontrollieren maßgeblich die Selektivität der Bildung von C₈- und C₁₂-Cyclooligomeren?
- Welchen Einfluß haben elektronische und sterische Faktoren auf thermodynamische und kinetische Aspekte individueller Elementarschritte des C₈-Reaktionskanals und in welcher Weise beeinflussen diese Effekte die Selektivität der Cyclooligomerisierung als auch das C₈ : C₁₂-Produktverhältnis in der [Ni⁰L]-katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens?

4 VERWENDETE THEORETISCHE METHODEN UND KATALYSATORMODELLE ZUM STUDIUM DER REAKTIONSZYKLEN

4.1 KATALYSATORMODELLE

Alle wesentlichen Elementarschritte der in Schema 1 und 2 dargestellten vollständigen Katalysezyklen zur Bildung von C₈- und C₁₂-Cyclooligomeren wurden theoretisch umfassend für die entsprechenden aktiven [Ni⁰(Butadien)₂L]- und [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysator-komplexe untersucht. Das theoretisch-mechanistische Studium des C₈-Cyclodimeren-Kanals erfolgte dabei in zwei Etappen. In einer ersten Stufe wurde der von der Mülheimer Gruppe vorgeschlagene Reaktionszyklus für das generische [Ni⁰(Butadien)₂PH₃]-Katalysatormodell kritisch evaluiert und die jeweils wahrscheinlichen Reaktionspfade für individuelle Elementarschritte geklärt. In der zweiten Stufe wurde der Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren auf individuelle Elementarschritte für sechs reale [Ni⁰(Butadien)₂L]-Katalysatoren untersucht. Die PR₃/P(OR)₃-Liganden der gewählten Katalysatoren repräsentieren dabei ein breites Spektrum unterschiedlicher elektronischer und sterischer Eigenschaften. Folgende [Ni⁰(Butadien)₂L]-Katalysatoren wurden explizit untersucht: **I** mit L = PMe₃, **II** mit L = PPh₃, **III** mit L = P(ⁱPr)₃, **IV** mit L = P(OPh)₃, **V** mit L = P(OMe)₃ und **VI** mit L = P(^tBu)₃.

Eine Reihe von Modellen wurden zum Verständnis und der Interpretation der elektronischen und sterischen Eigenschaften von PR₃/P(OR)₃-Liganden vorgeschlagen.⁵⁵ Der von *Tolman*⁵⁶ eingeführte Kegelwinkel θ ist eines der populärsten Konzepte in der Koordinationschemie zur Quantifizierung des sterischen Anspruchs von PR₃/P(OR)₃-Liganden. Zur Beschreibung des σ -Donor/ π -Akzeptorverhaltens dieser Liganden schlug *Tolman* den elektronischen Parameter χ vor,⁵⁶ der auf der Basis der CO-Valenzschwingung in Ni(CO)₃PR₃-Komplexen abgeleitet wurde. In theoretischen Untersuchungen konnte gezeigt werden,⁵⁷ daß die Energie des freien Elektronenpaares am Phosphoratom, welches dem ϵ_{HOMO} im freien PR₃-Liganden entspricht, mit experimentell bestimmten Protonenaffinitäten korreliert; einer Größe die häufig zur Bestimmung der σ -Basizität herangezogen wird.⁵⁸ Darüber hinaus wurde am Beispiel des Fe(CO)₄PR₃-Komplexes gefunden,^{57a} daß ϵ_{LUMO} des freien PR₃-Liganden sehr gut mit der Rückbindungskomponente übereinstimmt. Demzufolge können die Grenzorbitale ϵ_{HOMO} und ϵ_{LUMO} unkoordinierter PR₃/P(OR)₃-Liganden als Maß der σ -Donorstärke und der π -Akzeptorstärke herangezogen werden.⁵⁷ Dies sollte eine vernünftige Abstufung der elektronischen Eigenschaften der PR₃/P(OR)₃-Liganden ermöglichen, obgleich deren konkrete σ -Donor/ π -Akzeptorfähigkeit entscheidend von der elektronischen Natur des als Bindungspartner eingesetzten Übergangsmetallfragmentes abhängt. Dementsprechend sollte die σ -Donorstärke der hier untersuchten Liganden L in folgender Reihenfolge abnehmen, beginnend mit dem stärksten σ -Donor: P(^tBu)₃ ~ P(ⁱPr)₃ > PMe₃ > PPh₃ > P(OMe)₃ ~ P(OPh)₃. Für die Abnahme der π -Akzeptorstärke ist folgender Trend zu erwarten: P(OPh)₃ > P(OMe)₃ > PPh₃ > PMe₃ ~ P(ⁱPr)₃ ~ P(^tBu)₃. Den vorgeschlagenen Kegelwinkeln θ folgend, nimmt der sterische Anspruch des Liganden L in

folgender Reihe ab, beginnend mit dem größtvolumigen $P(t\text{Bu})_3 > P(i\text{Pr})_3 > P\text{Ph}_3 > P(\text{OPh})_3 > P\text{Me}_3 > P(\text{OMe})_3$.

Die Analyse des Einflusses elektronischer und sterischer Effekte auf individuelle Elementarschritte erfolgte mittels einer im Rahmen dieser Arbeit abgeleiteten Strategie, die in Kapitel 4.3 vorgestellt wird.

4.2 STEREOISOMERE DER KATALYTISCH AKTIVEN KOMPLEXE

Sowohl die Enantiofläche als auch die Konfiguration (*s-trans*, *s-cis*) der prochiralen Butadien-Einheiten, die in den verschiedenen Elementarschritten der entsprechenden Katalysezyklen beteiligt sind, sind von besonderer Bedeutung für die Stereokontrolle der Cyclooligomerenbildung. Die oxidative Kopplung zweier Butadiene kann beispielsweise zwischen zwei *cis*-Butadienen, zwei *trans*-Butadienen und zwischen *cis*- und *trans*-Butadien erfolgen, wobei die beiden Butadiene mit jeweils identischer oder entgegengesetzter Enantiofläche am Prozeß beteiligt sein können. Die möglichen stereoisomeren Formen sind in Abb. 1 exemplarisch für den $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_2\text{L}]$ -Katalysatorkomplex schematisch dargestellt, zusammen mit den korrespondierenden Stereoisomeren der $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies **2a** und der bis(η^3)-Spezies **4a** des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Komplexes. Für jeden der individuellen Elementarschritte der in Schema 1 und 2 dargestellten Katalysezyklen existieren somit eine Anzahl stereoisomerer Reaktionspfade. Die jeweils beteiligten Edukt- bzw. Produktstrukturen sind in Abb. 1 für den C₈-Reaktionskanal dargestellt. Im Rahmen des hier gegebenen zusammenfassenden Überblicks wird jeweils auf die begünstigten stereochemischen Reaktionspfade für individuelle Elementarprozesse fokussiert. Für die vollständige Übersicht aller untersuchten stereochemischen Pfade der Elementarschritte der Reaktionszyklen des C₈- und C₁₂-Kanals wird auf die Arbeiten **P1-P3** im Anhang verwiesen.

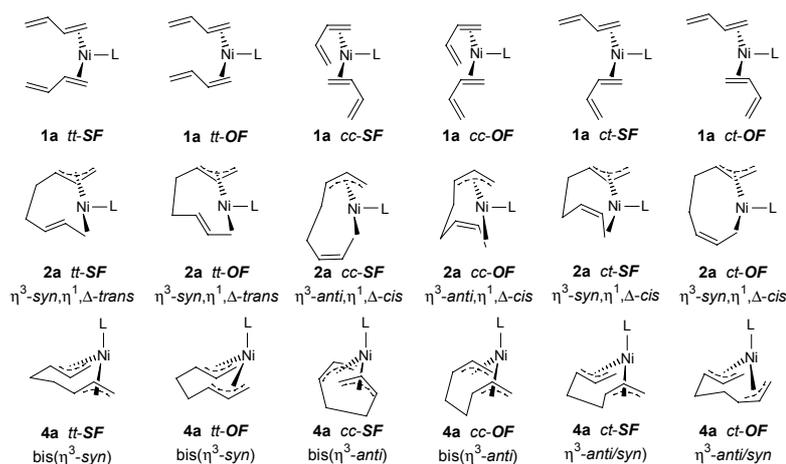


Abb. 1. Stereoisomere Formen des aktiven $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_2\text{L}]$ -Katalysatorkomplexes **1a** für den C₈-Reaktionskanal zusammen mit den korrespondierenden Stereoisomeren der η^3, η^1 -Spezies **2a** und der bis(η^3)-Spezies **4a** des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Komplexes. *SF* und *OF* bezeichnet die Koordination zweier *cis*-Butadiene (*cc*), zweier *trans*-Butadiene (*tt*), oder von *cis/trans*-Butadien (*ct*) in **1a** mit jeweils gleichen oder entgegengesetzten Enantioflächen.

4.3 THEORETISCHE METHODEN

Für alle wesentlichen Elementarschritte der Katalysezyklen für die Bildung von C₈- und C₁₂-Cyclooligomeren wurden die entsprechenden Key-Strukturen mittels der DFT-Methode eindeutig lokalisiert und charakterisiert. Die Analyse und Aufklärung des Einflusses elektronischer und sterischer Faktoren auf die thermodynamischen und kinetischen Aspekte individueller Elementarschritte des C₈-Kanals erfolgte mit einer im Rahmen dieser Arbeit abgeleiteten Strategie. Sie basiert auf dem Einsatz sowohl der DFT-Methode als auch der kombinierten QM/MM-Methodik für die realen Katalysatoren **I-VI** und erlaubt die direkte und plausible Quantifizierung des Beitrages elektronischer und sterischer Faktoren für das energetische Reaktionsprofil einzelner Elementarprozesse. Im folgenden werden die genauen Details der QM(DFT) und QM/MM-Berechnungen beschrieben.

QM(DFT)-Behandlung. Alle hier beschriebenen DFT-Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket TURBOMOLE, das von *Ahlrichs* und Mitarbeitern an der Universität Karlsruhe entwickelt wurde.⁵⁹ Das BP86-Funktional wurde exklusiv genutzt, das sich aus dem lokalen Austausch-Korrelationsfunktional von *Slater*^{60a,b} und *Vosko*,^{60c} jeweils erweitert um die gradientenkorrigenen Funktionale für die Austauschwechselwirkung nach *Becke*^{19b} sowie für die Korrelation nach *Perdew*,^{20c,d} zusammensetzt. Für alle Atome wurden Standardbasissätze von triple- ζ -Qualität für die Valenzelektronen, jeweils erweitert um Polarisationsfunktionen, für die Lokalisierung von Minimumstrukturen und von Übergangszustandsstrukturen verwendet. Der *Wachters* 14s/9p/5d-Basissatz,^{61a} erweitert um zwei diffuse p-^{61a} und eine diffuse d-Funktion^{61b} und kontrahiert zu (62111111/5111111/3111) wurde für Nickel verwendet. Standard TZVP-Basissätze^{61c} wurden für Phosphor (ein 13s/9p/1d-Basissatz, kontrahiert zu (73111/6111/1)), für Kohlenstoff und Sauerstoff (ein 10s/6p/1d-Basissatz, kontrahiert zu (7111/411/1)) und für Wasserstoff (ein 5s/1p-Basissatz, kontrahiert zu (311/1)) benutzt. Die Schwingungsanalysen und die Berechnung thermodynamischer Größen erfolgten mittels Standard DZVP-Basissätzen,^{61c} die aus einem 15s/9p/5d-Basissatz, kontrahiert zu (63321/531/41), für Nickel, einem 12s/8p/1d-Basissatz, kontrahiert zu (6321/521/1), für Phosphor, einem 9s/5p/1d-Basissatz, kontrahiert zu (621/41/1), für Kohlenstoff und Sauerstoff, und einem 5s-Basissatz, kontrahiert zu (41), für Wasserstoff, bestehen. Entsprechende Hilfsbasissätze wurden zur genäherten Behandlung der Gesamtdichte benutzt.^{61c,d,29a-c}

Kombinierte QM/MM-Behandlung. Hierfür wurde eine modifizierte Version des Programmpaketes TURBOMOLE genutzt, welches das TINKER⁶² Molekülmechanik-Programm integriert. Für die katalytisch aktiven [Ni(C₈H₁₂)L]-Spezies erfolgte die formale Separation in die mittels QM(DFT)- und MM-Methodik behandelten Regionen entsprechend der chemischen Intuition. Das generische [Ni(C₈H₁₂)PH₃]-Katalysatormodell beschreibt dabei die QM(DFT)-Region, wobei die Substituenten am Phosphoratom durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Die Alkyl- und Arylgruppen der aktuellen PR₃/P(OR)₃-Liganden der Katalysatoren **I-VI** wurden durch ein MM3-Kraftfeld⁶³ beschrieben, wobei elektrostatische Komponenten nicht berücksichtigt wurden. Die QM(DFT)- und MM-Regionen sind mittels generischer Wasserstoffatome verbunden und ihre Kopplung wurde selbstkonsistent

entsprechend der Methode von *Maseras* und *Morokuma* behandelt.^{26e} Für die Geometrieoptimierung der MM-Region wurden der optimierte P—H(generisch) Abstand konstant um 0.438 Å, 0.478 Å und 0.246 Å für P—C(Alkyl)-, P—C(Aryl)-, und P—O-Bindungen erweitert. Die UFF van-der-Waals-Parameter wurden für Nickel genutzt.⁶⁴

In dem von *Maseras* und *Morokuma* vorgeschlagenen QM/MM-Kopplungsschema^{26e} treten beide Regionen einzig über nichtbindende Coulombwechselwirkungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander in Kontakt, wobei die gegenseitige direkte Beeinflussung der elektronischen Struktur der Atome beider Regionen explizit nicht berücksichtigt wird. Demzufolge beschreibt dieses Schema die Störung der QM(DFT)-Region durch Effekte der Atome der MM-Region, die in ihrer Natur plausibel als sterisch aufzufassen sind. Einerseits ist dieses QM/MM-Schema sicherlich nicht zur ausgewogenen Beschreibung energetischer Aspekte konkurrierender Elementarschritte des C₈-Katalysezyklus für die Katalysatoren **I–VI** geeignet, da die elektronische Natur der aktuellen PR₃/P(OR)₃-Liganden, um nur einen Aspekt der dieser Methodik inhärenten Näherungen und Simplifizierungen zu beleuchten, keine direkte Berücksichtigung findet. Auf der anderen Seite eröffnet dieser Ansatz jedoch die Möglichkeit einer direkten und plausiblen quantitativen Separation zwischen elektronischen und sterischen Effekten.

Quantifizierung des energetischen Beitrages elektronischer und sterischer Faktoren.

Die Quantifizierung des energetischen Beitrages elektronischer und sterischer Faktoren für thermodynamische und kinetische Aspekte individueller Elementarschritte erfolgte in folgender Weise. Das [Ni(C₈H₁₂)PH₃]-Katalysatormodell mit dem generischen PH₃-Ligand wurde als Referenz gewählt, und demzufolge ist die relative Aktivierungsbarriere für einen individuellen Liganden L auf QM(DFT)-Niveau gegeben durch:

$$\Delta\Delta E^\ddagger(L) = \Delta E_{\text{QM}}^\ddagger(L) - \Delta E_{\text{QM}}^\ddagger(\text{PH}_3) \quad (1)$$

Der Beitrag sterischer Faktoren zu $\Delta\Delta E^\ddagger(L)$ kann über die folgende Beziehung abgeschätzt werden,

$$\Delta\Delta E_{\text{st}}^\ddagger(L) = \Delta E_{\text{QM/MM}}^\ddagger(L) - \Delta E_{\text{QM}}^\ddagger(\text{PH}_3) \quad (2)$$

da die auf QM/MM-Niveau erhaltene Aktivierungsenergie $\Delta E_{\text{QM/MM}}^\ddagger(L)$, sowohl die Barriere für das generische Katalysatormodell (wobei L = PH₃ elektronisch behandelt wird) als auch die sterischen Effekte großvolumiger Substituenten für den aktuellen Liganden L beschreibt. Der verbleibende Anteil an $\Delta\Delta E^\ddagger(L)$ wird als jener Beitrag betrachtet, der von elektronischen Effekten herrührt, und wird über folgende Relation bestimmt:

$$\Delta\Delta E_{\text{el}}^\ddagger(L) = \Delta\Delta E^\ddagger(L) - \Delta\Delta E_{\text{st}}^\ddagger(L) \quad (3)$$

Die hier vorgestellte Strategie wird ebenfalls zur Quantifizierung des Einflusses elektronischer und sterischer Faktoren auf thermodynamische Reaktionsenergien und der thermodynamischen Stabilität verschiedener $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Octadiendiyl})\text{L}]$ -Spezies angewendet.

Lokalisierung der Key-Strukturen. Die Lokalisierung von Minimumstrukturen und von Sattelpunkten auf der Potentialenergiehyperfläche (PES) erfolgte für beide, die QM(DFT)- und die kombinierte QM/MM-Methodik, mittels Standardverfahren unter Verwendung analytisch/numerisch berechneter Energiegradienten/Hesse-Matrizen. Falls nicht ausdrücklich darauf hingewiesen, wurden in keinem der Fälle Symmetrierestriktionen angewandt. Die lokalisierten stationären Punkte auf der PES wurden eindeutig durch das Krümmungsverhalten der PES an diesen Punkten charakterisiert. Alle Minimumstrukturen sind durch ausschließlich positive Eigenwerte der Hesse-Matrix charakterisiert, während alle hier vorgestellten Sattelpunkte genau einen negativen Hesse-Eigenwert aufweisen. Die Reaktions- und Aktivierungsenthalpien und freien Energien ($\Delta H/\Delta H^\ddagger$, $\Delta G/\Delta G^\ddagger$ bei 298.15 K und 1 atm) wurden auf QM(DFT)-Niveau für sämtliche stereoisomeren Reaktionspfade aller bedeutenden Elementarprozesse der in Schema 1 und 2 dargestellten Reaktionszyklen berechnet. Für die Katalysatoren **II** (L = PPh₃), **III** (L = P(ⁱPr)₃) und **IV** (L = P(^tBu)₃) wurden die für den Katalysator **I** (L = PMe₃) berechneten Beiträge der Nullpunktsschwingung, der thermischen Bewegung, als auch der Entropie zur Bestimmung von $\Delta H/\Delta H^\ddagger$ und $\Delta G/\Delta G^\ddagger$ benutzt, während zur Bestimmung dieser Daten für den Katalysator **IV** (L = P(OPh)₃) auf die entsprechenden Werte des Katalysators **V** (L = P(OMe)₃) zurückgegriffen wurde.

5 THEORETISCHE UNTERSUCHUNG BEDEUTENDER ELEMENTARSCHRITTE

Die theoretisch-mechanistische Untersuchung der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens beginnt mit der sorgfältigen Erforschung aller bedeutenden Elementarschritte des C₈- und C₁₂-Reaktionskanals für die jeweiligen aktiven [Ni⁰(Butadien)₂L]- und [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplexe. Diese erste Etappe der theoretisch-mechanistischen Studie zielt auf die umfassende Analyse struktureller, elektronischer und energetischer Aspekte individueller Elementarprozesse sowie die Klärung des jeweils wahrscheinlichen Reaktionspfades für diese Prozesse ab und erfolgte für den C₈-Reaktionskanal am Beispiel des generischen [Ni⁰(Butadien)₂PH₃]-Katalysatormodells. In der folgenden zusammenfassenden Darstellung wird jeweils auf die energetisch begünstigten stereochemischen Reaktionspfade der einzelnen Elementarprozesse fokussiert. Für die vollständige Übersicht aller untersuchter stereochemischer Pfade der Elementarschritte der Reaktionszyklen des C₈- und C₁₂-Kanals wird auf die Arbeiten **P1** und **P3** im Anhang verwiesen.

5.1 OXIDATIVE ADDITION UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG

Für die aktiven [Ni⁰(Butadien)₂L]- und [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplexe sind verschiedene Formen vorstellbar, die sich hinsichtlich der Art der Koordination des Butadiens (einzähnig η² oder zweizähnig η⁴) sowie dessen Konfiguration (*s-cis* oder *s-trans*) unterscheiden. Für den PR₃/P(OR)₃-stabilisierten Katalysatorkomplex können beide Butadiene im bis(η²)-, η⁴,η²- und bis(η⁴)-Typ koordiniert sein, was zu formal 16e⁻, 18e⁻, und 20e⁻ Katalysatorspezies führt. Für den 'nackten' Katalysatorkomplex sind andererseits sowohl bis(η⁴)- und η⁴,η²-Butadien als auch tris(η²)- und η⁴,bis(η²)-Butadien-Formen für die [Ni⁰(Butadien)₂]-Spezies **1b** und die [Ni⁰(Butadien)₃]-Spezies **1'b** plausibel. Als genereller Trend zeigt sich, daß bei zweizähniger Koordination des Butadiens der η⁴-*cis*-Typ bevorzugt wird, während der η²-*trans*-Typ im Falle einzähniger Koordination thermodynamisch im Vorteil ist.

Von den verschiedenen im Gleichgewicht befindlichen Formen der aktiven Katalysatorkomplexe, sind die formal 16e⁻ trigonal-planaren [Ni⁰(η²-Butadien)₂L]- (**1a** in Schema 1) und [Ni⁰(η²-Butadien)₃]-Formen (**1'b** in Schema 2) die thermodynamisch stabilsten Katalysatorspezies des C₈- und C₁₂-Kanals, wobei Butadien in den jeweils stabilsten Isomeren η²-*trans* koordiniert ist. Die Katalysatorspezies **1a** und **1'b** sollten somit unter allen im Gleichgewicht vorliegenden Formen in höchster Konzentration vorliegen. Für den C₁₂-Kanal ist davon auszugehen, daß die [Ni⁰(η⁴-*cis*-Butadien)₂]-Form **1b** in zwar geringerer aber dennoch signifikanter Konzentration neben **1'b** vorliegt, da **1b** nur um ~2 kcal mol⁻¹ (Δ*G*) oberhalb von **1'b** liegt. Demgegenüber sind PR₃/P(OR)₃-stabilisierte η⁴,η²-Butadien-Formen als thermodynamisch schwach populiert anzunehmen, was sich aus einer Stabilitätsdifferenz von ~6 kcal mol⁻¹ (Δ*G*) relativ zu **1a** ableitet.

Die thermodynamisch bevorzugten Katalysatorspezies **1a** und **1'b** sind außerdem die aktiven Formen der entsprechenden Katalysatorkomplexe für beide Reaktionskanäle, da sie die unmittelbaren Eduktspezies für den wahrscheinlichen Reaktionsweg der oxidativen Kopplung darstellen. Alle anderen Katalysatorspezies sind entweder in alternativen, aber kinetisch gehemmten Reaktionswegen involviert oder sie unterliegen einer leichten Umlagerung in die entsprechenden bis(η^2 -Butadien)- oder tris(η^2 -Butadien)-Spezies in der Nähe der Übergangszustände der oxidativen Kopplung (vgl. **P1**, **P3** im Anhang). Die Reaktionspfade, welche die jeweiligen Katalysatorkomplexe mit den bis(η^3)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **4a** und **4b** direkt verknüpfen, bleiben für beide Kanäle aufgrund der damit verbundenen hohen kinetischen Barrieren verschlossen. Für den PR₃/P(OR)₃-stabilisierten Katalysatorkomplex resultieren starke repulsive Wechselwirkungen im Anfangsstadium des Kopplungsprozesses **1a** → **4a**, die eine hohe Aktivierungsbarriere zur Folge haben (vgl. **P1** im Anhang), und für den C₁₂-Reaktionskanal kann der Pfad **1b** → **4b** ebenfalls nicht mit dem Pfad **1'b** → **2b** kinetisch konkurrieren (vgl. **P3** im Anhang).

Für beide Reaktionskanäle erfolgt die oxidative Kopplung bevorzugt unter Ausbildung einer neuen C—C- σ -Bindung zwischen den endständigen nichtkoordinierten Kohlenstoffatomen C⁴ und C⁵ zweier η^2 -koordinierten Butadiene (Abb. 2). Die Bindungsknüpfung erfolgt in den Übergangszuständen TS[**1a-2a**] und TS[**1'b-2b**] bei einem Abstand von ~2.2—2.3 Å beider reaktiver Kohlenstoffatome, und führt zur Bildung der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2a** und **2b** als kinetische Kopplungsprodukte. Sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Wärmetönung dieses Elementarprozesses wird entscheidend durch die Konfiguration und die Enantiofläche der beiden im Prozeß beteiligten Butadiene bestimmt, während das entlang **1'b** → **2b** nicht direkt beteiligte dritte Butadien die Energetik nur unmaßgeblich beeinflusst. Die oxidative Kopplung von η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien mit entgegengesetzten Enantioflächen ist sowohl kinetisch, durch die insgesamt niedrigste Barriere, als auch thermodynamisch, durch die Bildung des stabilsten Produktisomeren, unter allen stereoisomeren Reaktionspfaden begünstigt. Sehr ähnliche freie Aktivierungsenergien wurden für beide Reaktionskanäle erhalten, die 13.6 kcal mol⁻¹ (**1a** → **2a**) und 12.6 kcal mol⁻¹ (**1'b** → **2b**; ΔG^\ddagger , jeweils relativ zum thermodynamisch stabilsten [Ni⁰(η^2 -*trans*-Butadien)₂PH₃]- und [Ni⁰(η^2 -*trans*-Butadien)₃]-Eduktisomeren **1a**, **1'b**) betragen. Die oxidative Kopplung entlang des wahrscheinlichen stereochemischen Reaktionspfades weist eine moderate kinetische Barriere in einem insgesamt thermoneutralen Prozeß auf, der somit reversibel erfolgen sollte. Das thermodynamisch stabilste η^3 -*syn*, $\eta^1(C^1)$, Δ -*cis*-Stereoisomer der Spezies **2a** und **2b** wird jeweils als kinetisches Kopplungsprodukt gebildet. All diese Aspekte befinden sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden der stöchiometrischen Cyclodimerisierung.⁴³

Die alternativen stereochemischen Reaktionspfade der Kopplung zweier η^2 -*cis*- oder η^2 -*trans*-Butadiene sind demgegenüber infolge höherer Barrieren kinetisch behindert. Die η^3 -*syn*, $\eta^1(C^1)$, Δ -*trans*-Kopplungsspezies zweier η^2 -*trans*-Butadiene weisen sterische Spannungen auf und sind demzufolge thermodynamisch instabil. Somit sind diese Reaktionspfade zudem durch den Umstand benachteiligt, daß der umgekehrte Prozeß der

reduktiven Eliminierung unter C—C-Bindungsspaltung (**2a** → **1a** bzw. **2'b** → **1b**) kinetisch schneller als die oxidative Kopplung ablaufen sollte.

Die im Kopplungsprozeß beteiligten Enantioflächen der beiden η^2 -Butadiene bestimmen entscheidend die Höhe der Aktivierungsbarriere. Zwei η^2 -*cis*- und η^2 -*trans*-Butadiene koppeln bevorzugt mit identischen Enantioflächen, während die C—C-Bindungsknüpfung zwischen entgegengesetzten Enantioflächen von η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien begünstigt ist. Die Präferenz dieser stereochemischen Reaktionspfade läßt sich mittels einfacher MO-Argumenten verstehen, da für diese Fälle die repulsive Wechselwirkung zwischen den Butadien 2π -MO's im Prozeß der Bildung der C—C- σ -Bindung im Vergleich zu den alternativen stereoisomeren Formen (vgl. Abb. 1) deutlich geringer ist.

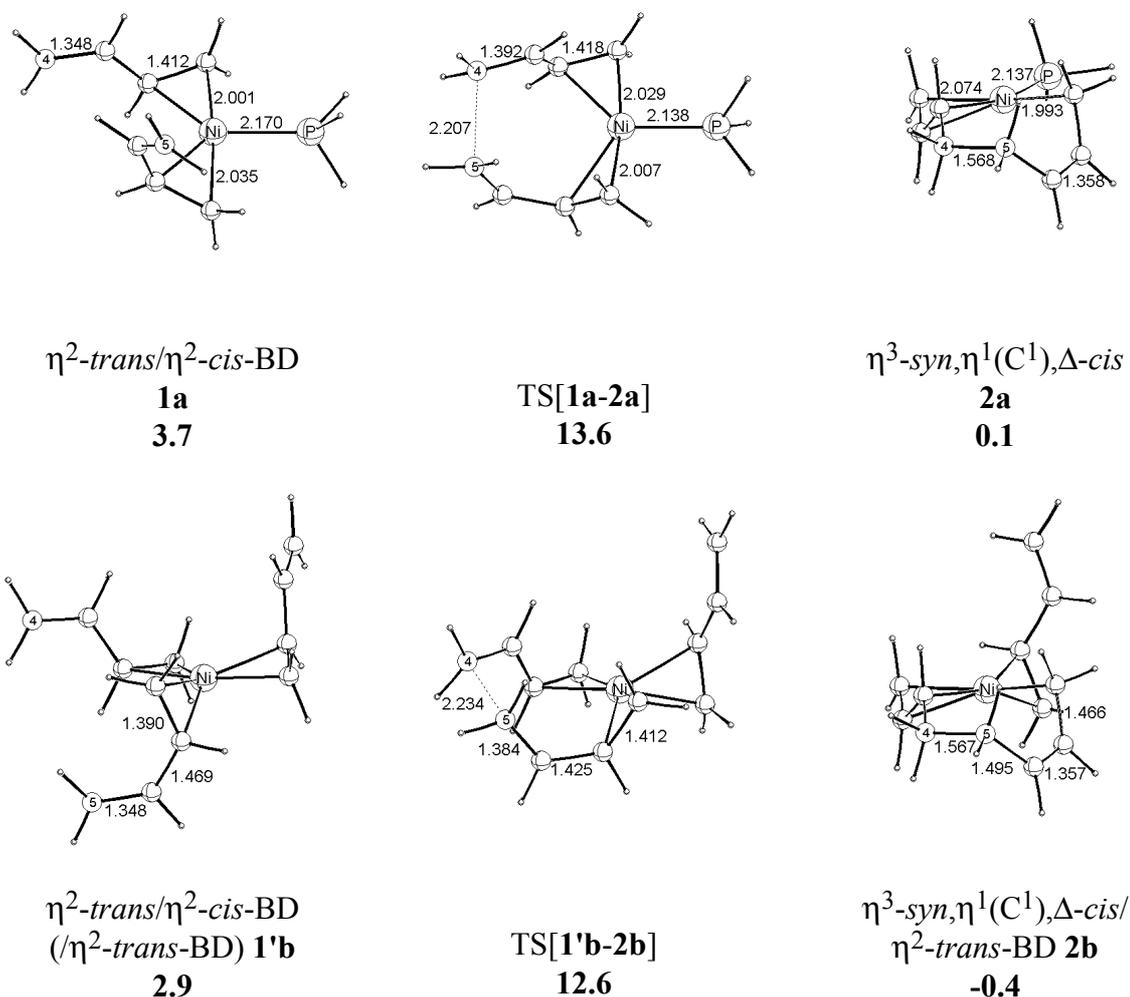


Abb. 2. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Key-Strukturen der oxidativen Kopplung entlang des bevorzugten Reaktionspfades der Kopplung von η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien mit entgegengesetzter Enantiofläche für den generischen $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_2\text{PH}_3]$ -Katalysatorkomplex **1a** des C₈-Reaktionskanals (**1a** → **2a**) und den $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_3]$ -Katalysatorkomplex **1'b** des C₁₂-Kanals (**1'b** → **2b**). Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) sind relativ zum thermodynamisch bevorzugten bis(η^2 -*trans*-Butadien)-Stereoisomer von **1a** und zum tris(η^2 -*trans*-Butadien)-Stereoisomer von **1'b** angegeben.

5.2 THERMODYNAMISCHE STABILITÄT DER STRUKTURELL UNTERSCHIEDLICHEN KONFIGURATIONEN DES OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEXES

Der [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplex ist die entscheidende Verbindung des C₈-Katalysezyklus, der den Ausgangspunkt für die Bildung der drei hauptsächlich gebildeten Cyclodimeren entlang konkurrierender Routen der reduktiven Eliminierung darstellt (vgl. Schema 1). Sowohl die thermodynamische Stabilität als auch die Reaktivität der unterschiedlichen Formen und Stereoisomere dieses Komplexes ist von grundlegender Bedeutung für die Selektivitätskontrolle der Cyclodimerenbildung. Analog dazu ist der Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex ein ebenso bedeutendes Intermediat des C₁₂-Katalysezyklus, da er als Ausgangspunkt für die Bildung des Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes fungiert (vgl. Schema 2). Die verschiedenen Konfigurationen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes liegen nebeneinander in einem kinetisch mobilen Gleichgewicht vor, während die unterschiedlichen stereoisomeren Formen durch *syn*—*anti*-Isomerisierung als auch über die Inversion der Enantioflächen der terminalen allylischen Gruppen ineinander überführbar sind (vgl. Kap. 5.3).

Aus den umfangreichen Untersuchungen der Mülheimer Gruppe ist bekannt, daß die relative Stabilität und die Reaktivität der Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies entscheidend durch die Eigenschaften des Liganden L geprägt sind. Die bis(η³)-Spezies **4a** und **4b** repräsentieren den energetisch bevorzugten Typ der bis(Allylanion)—Ni^{II}-Koordination, da hier die formale negative Ladung über das gesamte allylische System delokalisiert ist. In den η³,η¹-Spezies ist die formale negative Ladung demgegenüber in einer allylischen Gruppe entweder am terminalen unsubstituierten C¹, wie in **2a** und **2b**, oder am substituierten C³, wie in **3a** und **3b**, lokalisiert, was gegenüber der bis(η³)-Spezies energetisch ungünstiger ist. Die Lokalisierung der negativen Ladung kann jedoch durch Donorliganden L unterstützt werden (vgl. Kap. 6.2). Der bis(η¹)-Koordinationstyp schließlich ist energetisch deutlich benachteiligt gegenüber den anderen beiden Formen, da hier die formale negative Ladung in beiden allylischen Gruppen lokalisiert vorliegen muß.

Dieses qualitative Bild wird durch die berechneten thermodynamischen Stabilitäten der jeweils stabilsten Stereoisomere der Spezies **2a-7a** des generischen [Ni^{II}(Octadiendiyl)PH₃]-Komplexes bestätigt (Abb. 3). Die formale 16e⁻ quadratisch-planare (SP) η³,η¹(C¹)-Spezies **2a** und die formale 18e⁻ quadratisch-pyramidale (SPY) bis(η³)-Spezies **4a** sind die energetisch bevorzugten Konfigurationen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes, die für den Fall des generischen [Ni^{II}(Octadiendiyl)PH₃]-Komplexes in vergleichbaren Konzentrationen im Gleichgewicht vorliegen sollten. Die Lokalisierung der negativen Ladung am substituierten C³ in **3a** ist energetisch gegenüber der Ladungsakkumulation am C¹, wie in **2a** realisiert, benachteiligt. Die bis(η¹)-Spezies **5a-7a** liegen demgegenüber energetisch sehr hoch und unterscheiden sich um mehr als 25 kcal mol⁻¹ (Δ*G*) gegenüber den thermodynamisch bevorzugten Spezies **2a** und **4a**. Demzufolge sollten bis(η¹)-Spezies **5a-7a** in nur sehr geringer Konzentration vorliegen. Zur koordinativen Absättigung und Stabilisierung der bis(η¹)-Spezies ist die Koordination eines zusätzlichen Butadiens notwendig. Demgegenüber zeigen die bis(η³)- als auch die η³,η¹-Spezies keine Tendenz zur Bildung von Butadien-Addukten, da Butadien als schwacher Donor in diesen Spezies mit den allylischen Gruppen

koordinativ nicht zu konkurrieren vermag. Die geringfügige enthalpische Stabilisierung ($\sim 1\text{--}2$ kcal mol $^{-1}$) der Butadien-Komplexierung kann die damit verbundenen entropischen Kosten ($\sim 12\text{--}14$ kcal mol $^{-1}$) nicht kompensieren.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für den Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex des C₁₂-Reaktionskanals (vgl. **P3** im Anhang). In Analogie zu **2a**, nimmt in den η^3, η^1 -Spezies **2b** und **3b** das η^2 -Butadien bevorzugt die vierte freie Position in der quadratisch-planaren Koordinationsebene um das Ni^{II} ein, während das Butadien-Addukt der bis(η^3)-Spezies **4b** auf der ΔG -Hyperfläche nicht stabil ist. Die [Ni^{II}(η^3, η^1 (C¹), -Octadiendiyl)(η^2 -Butadien)]-Spezies **2b** und die [Ni^{II}(bis(η^3)-Octadiendiyl)]-Spezies **4b** sind die thermodynamisch stabilsten Formen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes, während bis(η^1)-Spezies energetisch höher, deutlich separiert von **2b** und **4b**, liegen. Die bis(η^3)-Spezies **4b** ist thermodynamisch gegenüber **2b** mit 5.6 kcal mol $^{-1}$ (ΔG) begünstigt, was auf die nur begrenzte Fähigkeit des schwachen Donors Butadien zur elektronischen Stabilisierung des η^3, η^1 (C¹)-Koordinationstyps zurückzuführen ist.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Bedeutung der bis(η^1)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies als mögliche Intermediate für die allylische Isomerisierung als auch für die reduktive Eliminierung näher untersucht.

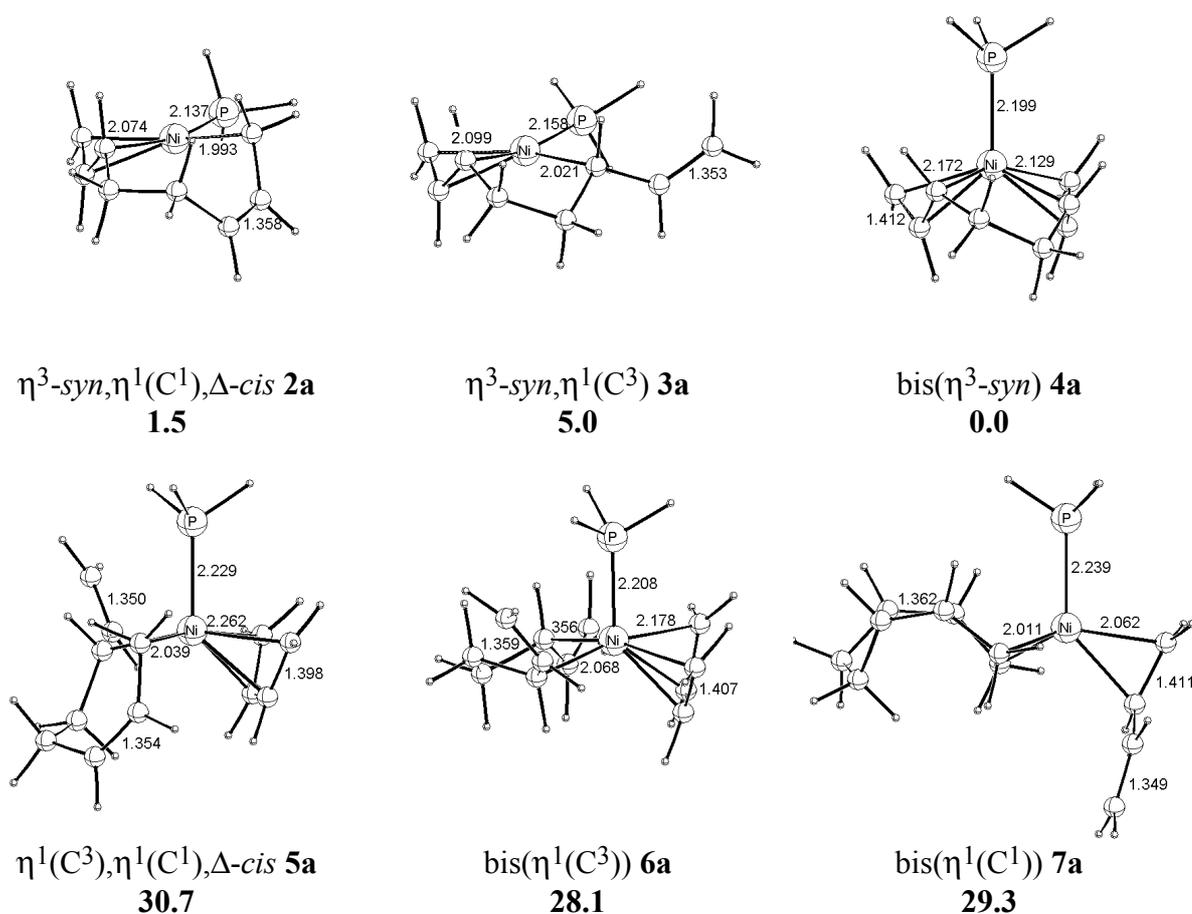


Abb. 3. Stabilste Stereoisomere der strukturell unterschiedlichen Konfigurationen **2a–7a** des generischen [Ni^{II}(Octadiendiyl)PH₃]-Komplexes, zusammen mit den relativen thermodynamischen Stabilitäten (ΔG in kcal mol $^{-1}$).

5.3 SYN—ANTI-ISOMERISIERUNG UND INVERSION DER ENANTIOFLÄCHE DER TERMINALEN ALLYLISCHEN GRUPPEN DES OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEXES

Der Prozeß der Umlagerung der stereoisomeren Formen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes ist von grundlegender Bedeutung für den katalytischen Reaktionsablauf. Unter der Annahme, daß unterschiedliche Stereoisomere entlang der bevorzugten Bildungspfade des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes via oxidativer Kopplung und in den nachfolgenden Schritten der reduktiven Eliminierung unter C—C-Verknüpfung (vgl. Schema 1) oder alternativ des Butadieneinschubes in die Allyl—Ni^{II}-Bindung (vgl. Schema 2) involviert sind, muß zwischen diesen Schritten die Umlagerung der Stereoisomeren erfolgen. Darüber hinaus kann die Geschwindigkeit der allylischen Umlagerungsprozesse im Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex relativ zur Geschwindigkeit für die nachfolgenden Elementarschritte maßgeblichen Einfluß darauf nehmen, welches der Cyclooligomeren als Hauptprodukt gebildet wird. Für den Fall einer kinetisch behinderten allylischer Umlagerung können mehrere der prinzipiell zugänglichen stereoisomeren Reaktionspfade verschlossen bleiben, da von einer zu geringen thermodynamischen Population der entsprechenden Eduktspezies auszugehen ist. Dies stellt nur eines von mehreren möglichen mechanistischen Szenarien dar.

Die Umlagerung der stereoisomeren Formen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes kann durch zwei verschiedene Prozesse erfolgen. Dies sind die *syn—anti*-Isomerisierung und die Umkehr der Enantiofläche einer oder beider endständigen allylischen Gruppen (Abb. 4). Die Isomerisierung der allylischen Gruppe umfaßt zwei verschiedene Aspekte; einerseits die Umwandlung der isomeren *syn*- und *anti*-Konfigurationen und andererseits die Inversion ihrer Enantiofläche.⁶⁵ Demgegenüber ist der Prozeß der Umkehr der Enantioflächen nicht mit einer Änderung der allylischen Konfiguration verbunden.

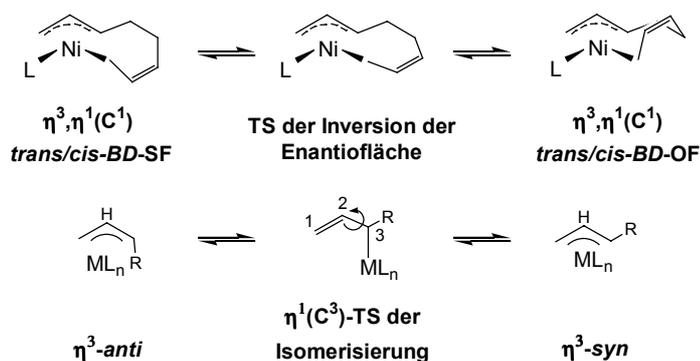


Abb. 4. Inversion der allylischen Enantiofläche in der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Spezies (oben) und allylische Isomerisierung über ein $\eta^3, \eta^1(C^3)$ -Intermediat (unten).

Sowohl experimentelle^{65,66} als auch theoretische^{P8} Untersuchungen belegen, daß entlang des wahrscheinlichen Reaktionsweges für die Isomerisierung die allylische Gruppe zunächst aus der η^3 - π - in die $\eta^1(C^3)$ - σ -Form überführt wird, dem sich die innere Rotation der Vinylgruppe um die formale C²—C³-Einfachbindung anschließt (Abb. 4 unten). Die verschiedenen $\eta^1(C^3)$ -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies können als potentielle Intermediate für die Isomerisierung angesehen werden; z.B. **3a**, **5a** und **6a** des C₈-Reaktionskanals (vgl. Schema

1). Der energetisch begünstigte Reaktionsweg für die allylische Isomerisierung geht für beide Reaktionskanäle von der $\eta^3, \eta^1(\text{C}^3)$ -Spezies **3a** bzw. **3b** aus und erfolgt über den formalen $16e^-$ Übergangszustand $\text{TS}_{\text{ISO}}[\mathbf{3a}]$ bzw. $\text{TS}_{\text{ISO}}[\mathbf{3b}]$, welcher der inneren Rotation der Vinylgruppe um die C^2-C^3 -Bindung entspricht (Abb. 5). Die Inspektion verschiedener Reaktionswege zeigte, daß die Inversion der allylischen Enantiofläche in der $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies **2a** bzw. **2b** unter Umkehr der η^1 -allylischen Gruppe erfolgt (Abb. 4 oben). Die Übergangszustände beider Prozesse werden nicht durch Koordination zusätzlichen Butadiens stabilisiert. Demzufolge ist davon auszugehen, daß die allylischen Umlagerungsprozesse via η^3, η^1 -Octadiendiyl— Ni^{II} -Intermediaten nicht durch überschüssiges Butadien beschleunigt werden. Bis(η^1)-Spezies, die generell in sehr geringer Konzentration vorliegen, sind demgegenüber nicht entlang der vorteilhaften Reaktionspfade beteiligt (vgl. **P1**, **P3** im Anhang).

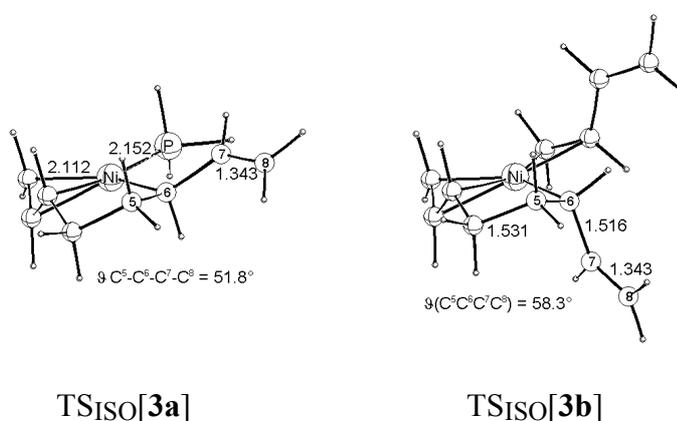


Abb. 5. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Übergangszustandsstrukturen der allylischen Isomerisierung für das η^3 -*syn*, $\eta^1(\text{C}^3)$ -Octadiendiyl— Ni^{II} -Isomer von $\text{TS}_{\text{ISO}}[\mathbf{3a}]$ und $\text{TS}_{\text{ISO}}[\mathbf{3b}]$.

Die Geschwindigkeit der allylischen Umlagerungsprozesse konnte für den Octadiendiyl— Ni^{II} -Komplex in NMR-Untersuchungen der stöchiometrischen Cyclodimerisierung selbst bei relativ tiefen Temperaturen (-30 bis 25 °C) nicht bestimmt werden. Dies könnte darauf hindeuten, daß diese Prozesse zu schnell sind um auf der NMR-Zeitskala beobachtbar zu sein. In Übereinstimmung damit beträgt die insgesamt höchste Barriere für die Inversion der Enantiofläche 14.3 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten η^3 -*syn*, $\eta^1(\text{C}^1)$, Δ -*cis*-Stereoisomer von **2a**, vgl. Abb. 2) und deutet somit auf einen kinetisch schnellen Prozeß hin. Analog dazu sind moderate Barrieren für die η^3 -*syn*, η^1, Δ -*cis* (η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien-Kopplung) \rightleftharpoons η^3 -*syn*, η^1, Δ -*trans* (η^2 -*trans*, η^2 -*trans*-Butadien-Kopplung) Isomerisierung entlang des C₈- und C₁₂-Reaktionskanals zu überwinden, die 13.8 kcal mol⁻¹ und 9.4 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten η^3 -*syn*, $\eta^1(\text{C}^1)$, Δ -*cis*-Stereoisomer von **2a** und **2b**) betragen. Die η^3 -*anti*, η^1, Δ -*trans* (η^2 -*cis*/ η^2 -*trans*-Butadien-Kopplung) \rightleftharpoons η^3 -*anti*, η^1, Δ -*cis* (η^2 -*cis*, η^2 -*cis*-Butadien-Kopplung) Isomerisierung sollte demgegenüber deutlich langsamer erfolgen, da die entsprechenden Barrieren ~7–8 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger) höher sind. Die Unterschiede in der Reaktivität der η^3 -*syn*, $\eta^1(\text{C}^3)$ - und η^3 -*anti*, $\eta^1(\text{C}^3)$ -Isomere im Prozeß der *syn*—*anti*-Isomerisierung sind maßgeblich durch thermodynamische Faktoren bestimmt.

Beide isomere Formen zeigen eine sehr ähnliche intrinsische Reaktivität, was durch intrinsische Barrieren von $\sim 7\text{--}8$ kcal mol⁻¹ ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$, relativ zu den entsprechenden Isomeren von **3a** und **3b**) belegt ist, wobei die $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^3)$ -Isomere von **3a** und **3b** allerdings thermodynamisch ~ 7.5 kcal mol⁻¹ gegenüber $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^3)$ -Isomeren benachteiligt sind. Die $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^3)$ - und $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^3)$ -Isomere sind in einem kinetisch mobilen intramolekularen $\eta^3\text{-syn},\eta^1\text{-anti} \rightleftharpoons \eta^3\text{-anti},\eta^1\text{-syn}$ Prozeß ineinander überföhrbar (vgl. **P1** im Anhang).

Die Prozesse zur Umlagerung der terminalen allylischen Gruppen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes zeigen eine sehr ähnliche Charakteristik für beide Reaktionskanäle. Der Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren für die allylische Isomerisierung wird in Kap. 6.3 detailliert untersucht und die Bedeutung der allylischen Umlagerung wird im Kontext der vollständigen Katalysezyklen in Kap. 7.1 und 7.2 diskutiert.

5.4 BUTADIENEINSCHUB IN DIE ALLYL—Ni^{II}-BINDUNG DES OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEXES

Die Bildung des für den C₁₂-Reaktionskanal entscheidenden [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes kann durch Butadieneinschub in die endständige Allyl—Ni^{II}-Bindungen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes ausgehend von den η^3,η^1 -Spezies **2b** und **3b** oder von der bis(η^3)-Spezies **4b** erfolgen. Die energetisch begünstigten Übergangszustandsstrukturen der verschiedenen Einschubrouten zeichnen sich dabei generell durch die quasi-planare Anordnung der reaktiven Fragmente aus; dies sind das endständige Kohlenstoffatom der allylischen Gruppe, das Nickelatom und die einzuschiebende koordinierte Doppelbindung des Butadiens. Die umfassende und sorgfältige Evaluierung verschiedener möglicher Routen für den Einschubprozeß zeigte (vgl. **P3** im Anhang), daß die Bildung des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes sehr wahrscheinlich ausgehend vom kinetischen $\eta^3,\eta^1(\text{C}^1)$ -Produkt **2b** der oxidativen Kopplung erfolgt, während sowohl die $\eta^3,\eta^1(\text{C}^3)$ -Spezies **3b** als auch die bis(η^3)-Spezies **4b** entlang des Reaktionsweges minimaler Energie nicht beteiligt sind. Die dominante Route zur Bildung des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes ist durch den Einschub des η^2 -Butadiens in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung von **2b** über eine quadratisch-planare (SP) Übergangszustandsstruktur charakterisiert (Abb. 6), während der konkurrierende Einschub in die $\eta^1(\text{C}^1)$ -Allyl—Ni^{II}-Bindung kinetisch benachteiligt ist. Unter den verschiedenen Konfigurationen des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Produktkomplexes ist die [Ni^{II}(bis(η^3), Δ ,-Dodecatriendiyl)]-Spezies **7b** thermodynamisch die stabilste Form (vgl. Kap. 5.5).

Von den verschiedenen stereoisomeren Formen der Spezies **2b** ist das im Prozeß der oxidativen Kopplung bevorzugt gebildete $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Isomer ($\eta^2\text{-trans}/\eta^2\text{-cis}$ -Butadien-Kopplung) die reaktivste Form. Der Einschub von $\eta^2\text{-cis}$ - und $\eta^2\text{-trans}$ -Butadien in die $\eta^3\text{-syn}$ -Allyl—Ni^{II}-Bindung erfordert sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren von 14.0–15.1 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}/\eta^2\text{-trans}$ -Butadien-Isomer von **2b**). Dies führt zur Bildung von $\eta^3\text{-syn}/\eta^3\text{-anti},\Delta\text{-trans}$ und bis($\eta^3\text{-anti}$), $\Delta\text{-trans}$ -Isomeren von **7b** in einem deutlich exergonischen Prozeß ($\Delta G = -(13.6\text{--}16.4)$ kcal mol⁻¹). Demgegenüber ist der konkurrierende Einschub des Butadiens in die $\eta^3\text{-anti}$ -Allyl—Ni^{II}-

Bindung des $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Isomers von **2b** ($\eta^2\text{-cis}/\eta^2\text{-cis}$ -Butadien-Kopplung) und in die $\eta^3\text{-syn}$ -Allyl—Ni^{II}-Bindung des $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-trans}$ -Isomers von **2b** ($\eta^2\text{-trans}/\eta^2\text{-trans}$ -Butadien-Kopplung) kinetisch aufgrund deutlich höherer Barrieren ($\Delta\Delta G^\ddagger > 7$ kcal mol⁻¹) für diese stereochemischen Reaktionspfade gehemmt. Darüber hinaus sind diese Reaktionspfade ebenfalls unter thermodynamischen Gesichtspunkten unwahrscheinlich, da von einer nur sehr geringen Konzentration der entsprechenden $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ - und $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-trans}$ -Isomere von **2b** auszugehen ist. Im letztgenannten Fall, sind die $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-trans}$ -Isomere sehr wohl über eine kinetisch schnelle Isomerisierung ausgehend vom hauptsächlich vorliegenden $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Isomer zugänglich (vgl. Kap. 5.3), jedoch unterliegen die $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-trans}$ -Isomere einer raschen reduktiven Eliminierung unter C—C-Bindungsspaltung, **2b** → **1'b** (vgl. Kap. 5.1), so daß ihre thermodynamische Population als nur sehr gering anzunehmen ist. Auf der anderen Seite verhindert die kinetisch gehemmte Umlagerung zwischen den Isomeren der $\eta^2\text{-trans}/\eta^2\text{-cis}$ -Butadien und $\eta^2\text{-cis}/\eta^2\text{-cis}$ -Butadien-Kopplung ($\Delta G^\ddagger = 16.0\text{--}18.0$ kcal mol⁻¹, vgl. Kap. 5.3), die relativ zum konkurrierenden Butadieneinschub ($\Delta G^\ddagger = 14.0\text{--}15.1$ kcal mol⁻¹) als langsamer anzusehen ist, die Ausbildung einer signifikanten Konzentration von $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Stereoisomeren von **2b**.

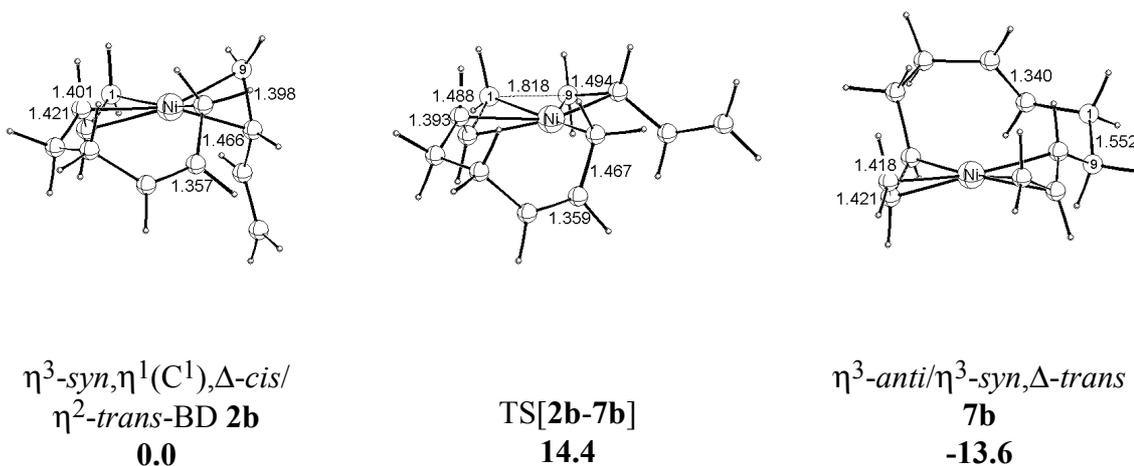


Abb. 6. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Key-Strukturen des $\eta^2\text{-trans}$ -Butadieneinschubes in die $\eta^3\text{-syn}$ -Allyl—Ni^{II}-Bindung entlang **2b** → **7b**. Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) sind relativ zum thermodynamisch bevorzugten $\eta^3\text{-syn},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}/\eta^2\text{-trans}$ -Butadien-Isomer von **2b** angegeben.

Daraus leiten sich wichtige mechanistische Konsequenzen für den C₁₂-Katalysezyklus ab. Der gesamte Zweig zur Bildung von bis(Allyl), $\Delta\text{-cis}$,-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Formen ist aus folgenden Gründen vollständig unterbunden: (**I**) durch die kinetisch unvorteilhafte oxidative Kopplung zweier $\eta^2\text{-cis}$ -Butadiene entlang **1'b** → **2b**, was zusammen mit der relativ langsamen allylischen Isomerisierung über $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^3)$ -Isomere von TS_{ISO}[**3b**] zur Ausbildung einer nur sehr geringen thermodynamischen Population von $\eta^3\text{-anti},\eta^1(\text{C}^1),\Delta\text{-cis}$ -Isomeren von **2b** führt und (**II**) durch den kinetisch behinderten Einschub des Butadiens in die $\eta^3\text{-anti}$ -Allyl—Ni^{II}-Bindung entlang **2b** → **7b**. Als Konsequenz bleibt die Route zur Bildung

des *all-c*-CDT, die über die Bildung von bis(η^3), Δ -*cis*-Isomeren von **7b**, einer (falls nötig) hinreichend schnellen allylischen Isomerisierung und nachfolgender reduktiver Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung zugänglich wäre, vollständig verschlossen.

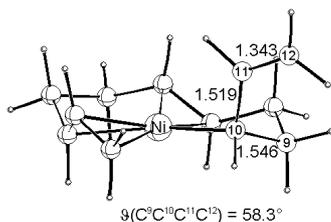
Identische stereoisomere Formen (η^2 -*cis*/ η^2 -*trans*-Butadien-Kopplung mit entgegengesetzten Enantioflächen) sind entlang der begünstigten Reaktionswege für die oxidative Kopplung **1b** \rightarrow **2b** und den Butadieneinschub **2b** \rightarrow **7b** involviert. Demzufolge ist die Umlagerung der terminalen allylischen Gruppen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes im C₁₂-Reaktionszyklus nicht erforderlich. Der Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex wird in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden als höchst reaktives Intermediat ausgewiesen, das in nur sehr geringer stationärer Konzentration vorliegen sollte, da seine Bildung durch die oxidative Kopplung und sein Verbrauch durch den Einschubschritt sehr ähnliche moderate kinetische Barrieren bedingen. Folglich ist es eher unwahrscheinlich den Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex als reaktives Intermediat im Fall der katalytischen oder der stöchiometrischen Cyclootrimerisierung isolieren zu können.

5.5 ALLYLISCHE ISOMERISIERUNG IM DODECATRIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEX

In Analogie zum Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex, liegen die η^3, η^1 -Spezies **5b** und **6b** sowie auch die bis(η^3)-Spezies **7b** des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes nebeneinander in einem kinetisch mobilen Gleichgewicht vor. Die bis(η^3), Δ -*cis/trans*-Spezies **7b** ist dabei vorherrschend, während **5b** und **6b** thermodynamisch benachteiligt sind, da die Koordination der olefinischen Doppelbindung die η^3, η^1 -Konfiguration nicht entscheidend zu stabilisieren vermag. Die Bildung des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes entlang der Route **2b** \rightarrow **7b** ist thermodynamisch getrieben durch die größte Reaktionsenergie aller bedeutenden Elementarschritte des C₁₂-Reaktionszyklus. Demzufolge kann **7b** als thermodynamische Senke innerhalb des Reaktionszyklus angesehen werden, was durch die experimentelle Isolierung des bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*,-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes als reaktives Intermediat der stöchiometrischen Cyclootrimerisierung gestützt wird.^{38a,39} Von den vier möglichen Stereoisomeren des isolierten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Intermediates sind die beiden durch NMR charakterisierten Isomere mit *trans*-orientierten η^3 -*anti*-Allylgruppen,^{49,50} ebenfalls durch die DFT-Berechnungen als thermodynamisch stabilste Stereoisomere des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes bestätigt (vgl. **P3** im Anhang).⁶⁷ Diese Stereoisomere sind ebenfalls direkt im katalytischen Prozeß der Bildung von C₁₂-Cyclooligomeren beteiligt, da sie kinetisch realisierbaren stereochemischen Reaktionspfaden folgend durch Einschub des η^2 -*cis*-Butadiens in die η^3 -*syn*—Ni^{II}-Bindung des reaktiven η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien-Kopplungsisomers **2b** gebildet werden (vgl. Schema 5 in Kap. 7.2).

Ausgehend von den entlang **2b** \rightarrow **7b** bevorzugt gebildeten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*- und η^3 -*anti*/ η^3 -*syn*, Δ -*trans*-Isomeren (vgl. Kap. 5.4) erfolgt die Isomerisierung beginnend mit einer kinetisch schnellen η^3 - $\pi \rightarrow \eta^1$ (C³)- σ Überführung der terminalen allylischen Gruppe und dem nachfolgenden Durchlaufen des η^3, η^1 (C³), Δ -*trans*,-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Übergangszustandes TS_{ISO}[**6b**] für die Rotation der Vinylgruppe, der durch die Koordination der

olefinischen *trans*-Doppelbindung stabilisiert ist. Für die bis(*anti*), Δ -*trans* \rightleftharpoons *anti/syn*, Δ -*trans*-Isomerisierung ist eine Barriere von 15.0–20.0 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch bevorzugten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Isomer von **7b**) zu überwinden, während die *anti/syn*, Δ -*trans* \rightleftharpoons bis(*syn*), Δ -*trans*-Isomerisierung mit einer freien Aktivierungsenergie von 13.0–16.5 kcal mol⁻¹ verknüpft ist. Der Unterschied in der Höhe der Isomerisierungsbarriere wird durch den Umstand verständlich, daß die olefinische *trans*-Doppelbindung die verschiedenen Stereoisomere des Übergangszustandes TS_{ISO}[**6b**] in unterschiedlicher Stärke zu stabilisieren vermag.



TS_{ISO}[**6b**]

Abb. 7. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Übergangszustandsstruktur für das η^3 -*syn*, $\eta^1(\text{C}^3)$ -, Δ -*trans*-, Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Isomer von TS_{ISO}[**6b**] für die *anti/syn*, Δ -*trans* \rightleftharpoons bis(*syn*), Δ -*trans*-Isomerisierung.

Die Isomerisierungsbarriere von 15.0–20.0 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger) erscheint hoch genug, um die Isolierung und Charakterisierung des bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-, Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Isomers von **7b**⁶⁷ als reaktives Intermediat der stöchiometrischen Cyclotrimerisierung zu ermöglichen. Darüber hinaus

bedingt die *trans*-Orientierung der beiden η^3 -*anti*-Allylgruppen eine außerordentlich hohe Aktivierungsbarriere, die verhindert, daß diese Isomere die thermodynamische Senke durch eine schnelle reduktive Eliminierung verlassen können. Die isolierten Intermediate repräsentieren somit Endpunkte im Reaktionszyklus, die sich zunächst der Isomerisierung einer oder beider allylischen Gruppen zu unterziehen haben, um die Reaktion entlang kinetisch realisierbarer stereochemischer Reaktionspfade der reduktiven Eliminierung fortführen zu können. Dies befindet sich im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen der stöchiometrischen Reaktion.⁵¹

Insgesamt weist die allylische Isomerisierung im [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplex eine Barriere auf, die signifikant unterhalb der Barriere für die reduktive Eliminierung liegt ($\Delta\Delta G^\ddagger > 5.5$ kcal mol⁻¹, vgl. Kap. 5.6.2). Daraus kann auf eine deutlich schnellere Isomerisierung im Vergleich zur nachfolgenden reduktiven Eliminierung geschlossen werden, was durch NMR-Untersuchungen der stöchiometrischen Cyclotrimerisierung bestätigt wird.⁵¹ Als Konsequenz können die verschiedenen Konfigurationen und Stereoisomere der bis(Allyl), Δ -*trans*-, Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Form von **5b–7b** in einem kinetisch mobilen Gleichgewicht vorliegend angenommen werden, mit **7b** als vorherrschende Spezies. Die verschiedenen bis(η^3 -Allyl),- Δ -*trans*-Isomere von **7b** unterscheiden sich energetisch nur sehr geringfügig, während bis(Allyl), Δ -*cis*-Formen, wie bereits in Kap. 5.4 gezeigt, in vernachlässigbar geringer Konzentration vorliegen sollten, und somit keine Rolle im katalytischen Reaktionszyklus spielen.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die stöchiometrische Cyclotrimerisierung durch die Gegenwart von Donorphosphinen (z.B. PMe₃, PEt₃, PPh₃) als auch von überschüssigem Butadien beschleunigt werden kann.^{38a} Die Koordination zusätzlichen Butadiens führt jedoch nicht zur Stabilisierung des Übergangszustandes

TS_{ISO}[**6b**], weder auf der ΔH - noch auf der ΔG -Hyperfläche (vgl. **P3** im Anhang). Daraus läßt sich schlußfolgern, daß überschüssiges Butadien nicht am Prozeß der Isomerisierung beteiligt ist und diesen auch nicht beschleunigt. Folglich muß davon ausgegangen werden, daß überschüssiges Butadien die reduktive Eliminierung kinetisch erleichtern sollte, was im nächsten Kapitel untersucht wird.

5.6 REDUKTIVE ELIMINIERUNG UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG

Die Cyclooligomeren des C₈- und C₁₂-Produktkanals werden im abschließenden Schritt der reduktiven Eliminierung ausgehend vom Octadiendiyl—Ni^{II}- und Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplex unter C—C-Verknüpfung der substituierten oder unsubstituierten Kohlenstoffatome der allylischen Gruppen gebildet. Dieser Prozeß geht mit einer formalen elektronischen Umgruppierung zwischen dem Nickelatom und dem Organylfragment einher, was in Kap. 6.4 analysiert wird.

Die reduktive Eliminierung erfolgt generell ausgehend von η^3 -allylischen Spezies, während bis(η^1)-Spezies entlang kinetisch günstiger Reaktionswege nicht beteiligt sind (vgl. **P1**, **P3** im Anhang). In der Nähe der jeweiligen Übergangszustände für die reduktive Eliminierung zeigen bis(η^1)-Spezies im Ergebnis einer kinetisch raschen $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ Umlagerung eine starke Tendenz zur Ausbildung der energetisch bevorzugten η^3 -Allyl—Ni^{II}-Koordination für eine oder beide allylischen Gruppen. Die Reaktionswege der reduktiven Eliminierung, die unter expliziter C—C-Verknüpfung zwischen zwei η^1 -allylischen Gruppen erfolgen, bleiben infolge der damit verbundenen sehr hohen Barrieren kinetisch verschlossen. Bis(η^1)-Spezies des Octadiendiyl—Ni^{II}- und des Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes sind einerseits thermodynamisch nur sehr gering populiert und sind andererseits in keinem der wahrscheinlichen Reaktionswege weder für die allylische Isomerisierung noch für die reduktive Eliminierung beteiligt. Somit läßt sich insgesamt schlußfolgern, daß bis(η^1)-Spezies keinerlei Rolle in den C₈- und C₁₂-Reaktionszyklen der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens spielen.

5.6.1 REDUKTIVE ELIMINIERUNG UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG AUSGEHEND VOM OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEX

Die Bildung der drei hauptsächlichen C₈-Cyclodiolefine erfolgt entlang konkurrierender Routen der reduktiven Eliminierung, die ihren Ausgangspunkt in verschiedenen Konfigurationen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes haben. VCH wird ausgehend von der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Spezies **2a** auf direktem Wege **2a** \rightarrow **8a** gebildet, während die bis(η^3)-Spezies **4a** den Ausgangspunkt für die Produktion sowohl des *cis*-1,2-DVCB als auch des *cis,cis*-COD entlang der direkten Pfade **4a** \rightarrow **9a** und **4a** \rightarrow **10a** darstellt. Alle anderen in Schema 1 dargestellten möglichen Reaktionswege der reduktiven Eliminierung konnten eindeutig als kinetisch nicht realisierbar nachgewiesen werden (vgl. **P1** im Anhang). Aus den [Ni⁰(η^4 -Cyclodimer)L]-Produkten **8a-10a** werden die C₈-Cycloolefine in einer nachfolgenden,

schrittweisen Verdrängung durch Butadien freigesetzt und somit der aktive Katalysatorkomplex **1a** in einem exergonischen Prozeß regeneriert.

Der Route **2a** → **8a** folgend, wird VCH durch die Knüpfung einer C—C- σ -Bindung zwischen dem substituierten Kohlenstoffatom der η^3 -allylischen Gruppe, C³, und dem terminalen η^1 (C¹)-allylischen Kohlenstoffatom, C⁸, in einem quadratisch-planaren Übergangszustand TS[**2a-8a**] gebildet (Abb. 8), der bei einem Abstand von ~2.0—2.1 Å der neu entstehenden Bindung auftritt. Im produktähnlichen TS[**2a-8a**] ist die η^3 -allylische Gruppe partiell zur Vinylgruppe umgeformt und somit das VCH bereits deutlich vorgebildet. Die verschiedenen stereochemischen Reaktionspfade entlang **2a** → **8a** weisen sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren auf. Für den günstigsten Reaktionspfad unter Beteiligung des η^3 -*anti*-, η^1 (C¹), Δ -*cis*-Isomers (η^2 -*cis*/ η^2 -*cis*-Butadien-Kopplung mit identischen Enantioflächen) ist eine Aktivierungsbarriere von 23.8 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch begünstigten η^3 -*syn*, η^1 (C¹), Δ -*cis*-Stereoisomer von **2a**, vgl. Abb. 2) zu überwinden. Unter den drei konkurrierenden Routen zur Bildung der C₈-Cycloolefine ist die VCH-Produktionsroute **2a** → **8a** durch die stärkste thermodynamische Kraft getrieben ($\Delta G = -12.5$ kcal mol⁻¹). Die Koordination eines Butadiens in **2a** und TS[**2a-8a**] vermag diese Spezies auf der ΔG -Hyperfläche nicht zu stabilisieren (vgl. **P1** im Anhang). Demzufolge ist davon auszugehen, daß Butadien die VCH-Bildungsrouten kinetisch nicht zu befördern vermag und somit daran nicht beteiligt ist.

Die Produktion des *cis*-1,2-DVCB und des *cis,cis*-COD erfolgt durch Ausbildung einer σ -Bindung zwischen den substituierten Kohlenstoffatomen, C³ und C⁶, bzw. den terminalen unsubstituierten Kohlenstoffatomen, C¹ und C⁸, der beiden η^3 -allylischen Gruppen der bis(η^3)-Spezies **4a** entlang der Eliminierungsrouten **4a** → **9a** bzw. **4a** → **10a** (Abb. 8). Die Übergangszustände TS[**4a-9a**] und TS[**4a-10a**] werden bei einem Abstand von ~1.9 Å und ~2.1 Å der neu gebildeten C—C-Bindung durchlaufen und gehen in die Produktkomplexe **9a** und **10a** über, in denen das C₈-Cycloolefin jeweils über beide Doppelbindungen an das Ni⁰ koordiniert ist. Im Gegensatz zur VCH-Bildungsrouten sind hier die Aktivierungsenergien für unterschiedliche stereochemische Reaktionspfade deutlich verschieden. Moderate Barrieren sind entlang **4a** → **9a** für die Bildungspfade des *cis*-1,2-DVCB zu überwinden, an denen Kopplungsisomere zweier *cis*- oder *trans*-Butadiene entgegengesetzter Enantioflächen bzw. von *cis/trans*-Butadien mit identischen Enantioflächen beteiligt sind. Demgegenüber sind die Reaktionspfade zur Bildung des *trans*-1,2-DVCB, an denen die korrespondierenden Stereoisomere beteiligt sind, kinetisch aufgrund signifikant höherer Aktivierungsbarrieren ($\Delta\Delta G^\ddagger > 10.0$ kcal mol⁻¹, vgl. **P1** im Anhang) deutlich benachteiligt.

Die kinetische Präferenz bestimmter stereochemischer Reaktionspfade der reduktiven Eliminierung ausgehend von **4a** läßt sich auf der Grundlage von MO-Argumenten verstehen. Obgleich keiner dieser Pfade unter Wahrung strikter Symmetriebeschränkungen durchlaufen wird, kann für die Reaktionspfade unter Beteiligung von Kopplungsisomeren zweier *cis*- oder *trans*-Butadiene mit identischen oder entgegengesetzten Enantioflächen formal der Erhalt der C₂- und C_s-Symmetrie angenommen werden (vgl. Abb. 1). Die Analyse der Frontorbitale im Verlauf des Eliminierungsprozesses zeigt, daß die C_s-symmetrischen *cis*-1,2-DVCB-Bildungspfade durch den Erhalt der Orbitalsymmetrie ausgezeichnet sind (was auf einen

symmetrieerlaubten Prozeß hindeutet),⁶⁸ während die C_2 -symmetrischen *trans*-1,2-DVCB-Pfade einem symmetrieverbotenen Prozeß entsprechen, da sich hier die Grenzorbitale im Verlauf der Reaktion kreuzen. Dies befindet sich in Übereinstimmung mit früheren Orbitalanalysen.⁴⁷ Die gleichen Argumente der Orbitalsymmetrie sind für die COD-Route **4a** → **10a** gültig. Neben diesen elektronischen Ursachen, ist der COD-Bildungspfad unter Beteiligung des Kopplungsisomers zweier *cis*-Butadiene mit identischen Enantioflächen ebenfalls infolge der *trans*-Stellung der beiden η^3 -*anti*-allylischen Gruppen kinetisch außerordentlich unvorteilhaft, während die Bildung des *trans,trans*-COD bedingt durch die sehr hohen Aktivierungsbarrieren von ~ 60 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger), die aus starken sterischen Spannungen im entsprechenden TS[**4a-10a**] wie auch in **10a** resultieren, kinetisch nicht realisierbar ist.

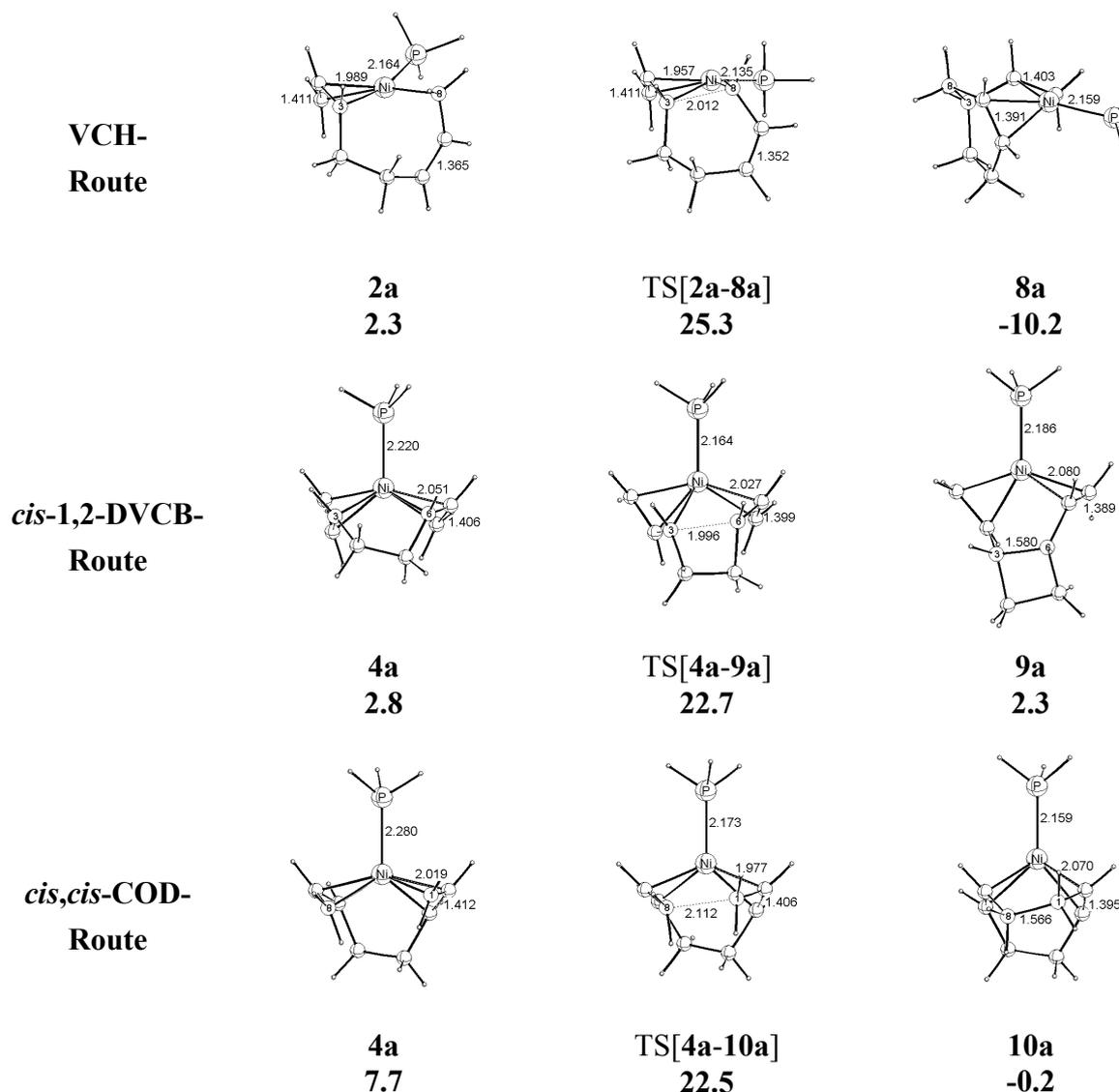


Abb. 8. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Key-Strukturen der reduktiven Eliminierung entlang der begünstigten stereochemischen Reaktionspfade der drei konkurrierenden Routen zur Bildung von VCH (**2a** → **8a**), *cis*-1,2-DVCB (**4a** → **9a**) und *cis,cis*-COD (**4a** → **10a**) für den generischen [Ni^{II}(Octadiendiyl)PH₃]-Komplex. Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) sind relativ zum thermodynamisch bevorzugten bis(η^3 -*syn*)-Stereoisomer von **4a** angegeben (vgl. Abb. 3).

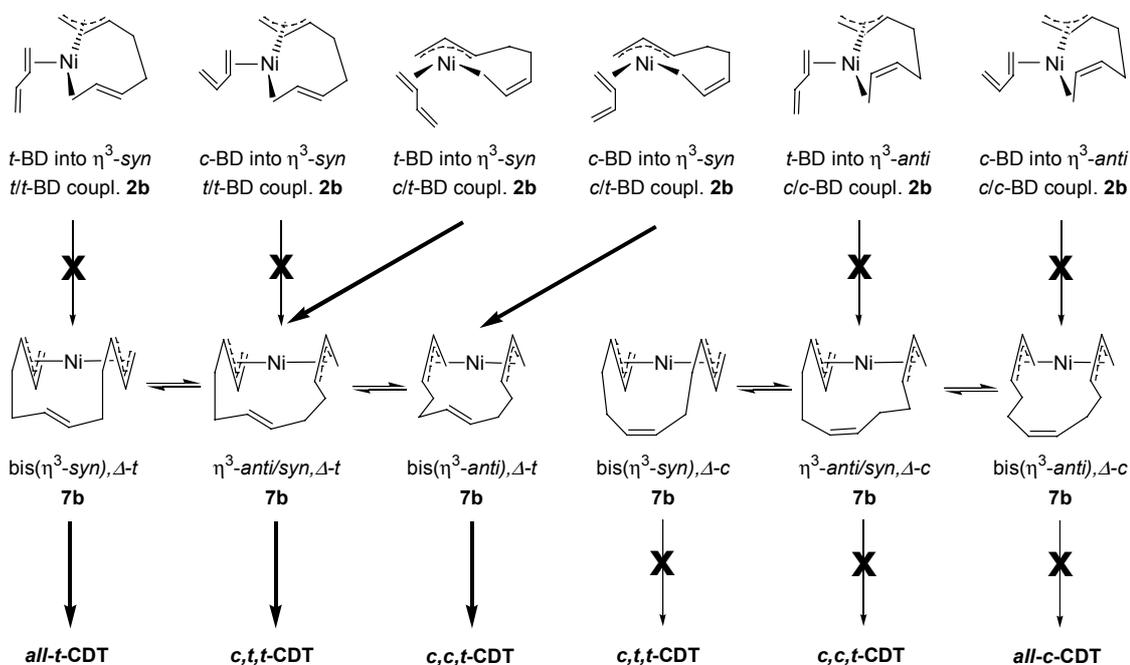
Cis-1,2-DVCB ist das sowohl thermodynamisch als auch kinetisch bevorzugt gebildete Produkt entlang der Route **4a** → **9a**, während die Bildung des thermodynamisch stabilsten COD-Isomers, *cis,cis*-COD, über die niedrigste Barriere entlang der Route **4a** → **10** erfolgt. Nahezu identische Aktivierungsbarrieren von 22.7 kcal mol⁻¹ bzw. 22.5 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*syn*)-Stereoisomer von **4a**) sind für die bevorzugten stereochemischen Reaktionspfade der Bildungsrouten des *cis*-1,2-DVCB und des *cis,cis*-COD zu überwinden, an denen *cis/trans*-Butadien- und *cis/cis*-Butadien-Kopplungsisomere mit identischen und entgegengesetzten Enantioflächen beteiligt sind. Darüber hinaus sollten die Eliminierungsrouten ausgehend von **4a** reversibel verlaufen, da *cis*-1,2-DVCB und *cis,cis*-COD in einem endergonischen bzw. schwach exergonischen Prozeß gebildet werden (Abb. 8). Die relative thermodynamische Instabilität von **9a** deutet auf den kinetisch leichteren inversen Prozeß **9a** → **4a**, der oxidative Addition unter C—C-Bindungsspaltung, hin. Als Konsequenz kann davon ausgegangen werden, daß der thermodynamisch weniger stabile intermediär gebildete *cis*-1,2-DVCB-Produktkomplex **9a** der Umlagerung in **10a** unter thermodynamischer Kontrolle entlang **9a** → **4a** → **10a** unterliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung.^{35a,48} Dementsprechend sollte *cis,cis*-COD das hauptsächlich gebildete C₈-Cycloolefin sein, das entlang der Routen der reduktiven Eliminierung ausgehend von der bis(η^3)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **4a** gebildet wird.

5.6.2 REDUKTIVE ELIMINIERUNG UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG AUSGEHEND VOM DODECATRIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEX

Die thermodynamisch stabilste bis(η^3), Δ -*cis/trans*-Konfiguration **7b** des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes ist ebenfalls die katalytisch aktive Spezies für die reduktive Eliminierung. In diesem Prozeß wird die C—C- σ -Bindung bevorzugt zwischen den endständigen unsubstituierten Kohlenstoffatomen, C¹ und C¹², der beiden η^3 -allylischen Gruppen ausgebildet (Abb. 9). Dies führt zur Formierung des formal 16e⁻ [Ni⁰(CDT)]-Produktkomplexes **8b**, im dem das CDT über seine drei Doppelbindungen am Ni⁰ koordiniert ist. Sowohl die η^3,η^1 -Spezies **5b** und **6b** als auch die bis(η^1)-Spezies des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes sind nicht als reaktive Intermediate entlang der energetisch bevorzugten Reaktionspfade der reduktiven Eliminierung beteiligt.

Die verschiedenen Isomere des CDT (vgl. Kap. 3) werden entlang der in Schema 3 schematisch dargestellten Pfade der reduktiven Eliminierung **7b** → **8b** gebildet. Für einen umfassenden Überblick sind in Schema 3 ebenfalls die Pfade ausgehend von den bis(η^3), Δ -*cis*-Isomeren von **7b** aufgeführt, obwohl diese Formen im katalytischen Zyklus praktisch nicht vorliegen (vgl. Kap. 5.4). Die bis(η^3 -*syn*), Δ -*trans* und bis(η^3 -*anti*), Δ -*cis*-Isomere von **7b** sind die direkten Eduktspezies des *all-t*-CDT- und des *all-c*-CDT-Bildungspfades. Demgegenüber sind jeweils zwei unterschiedliche Pfade für die Bildung von *c,c,t*-CDT und *c,t,t*-CDT denkbar, die entweder von bis(η^3 -Allyl), Δ -*trans*- (Produkt des Butadieneinschubes in die η^3 -*syn*-Ni^{II}-Bindung entlang **2b** → **7b**) oder von bis(η^3 -Allyl), Δ -*cis*- (Produkt des η^2 -

trans-Butadien-Einschubes in die η^3 -*anti*-Ni^{II}-Bindung entlang **2b** → **7b** und nachfolgender rascher allylischer Isomerisierung via TS_{ISO}[**6b**] Isomeren von **7b** ausgehen, die η^3 -allylische Gruppen mit gleicher oder verschiedener Konfiguration aufweisen. Der gesamte Zweig der Produktion der bis(η^3 -Allyl), Δ -*cis*-Form von **7b** bleibt vollständig verschlossen (vgl. Kap. 5.4), so daß ausschließlich bis(Allyl), Δ -*trans*-Isomere im Gleichgewicht aller Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Formen vorliegen. Die η^3 -*syn*, η^3 -*anti*, Δ -*trans*- und die bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Isomere von **7b**, die den Ausgangspunkt der Pfade zur Bildung von *c,t,t*-CDT und *c,c,t*-CDT darstellen, sind auf direktem Wege **2b** → **7b** zugänglich (vgl. Kap. 5.4). Darüber hinaus ist aus Schema 3 ersichtlich, daß der *all-t*-CDT-Bildungspfad nur über die rasche Isomerisierung einer oder beider allylischer Gruppen der direkt gebildeten Isomere von **7b** via TS_{ISO}[**6b**] zugänglich wird, da die direkte Bildung der bis(η^3 -*syn*), Δ -*trans*-Isomere entlang **2b** → **7b** kinetisch behindert ist (vgl. Kap. 5.4). Alle bis(η^3 -Allyl), Δ -*trans*-Eduktspezies der konkurrierenden Pfade der reduktiven Eliminierung **7b** → **8b** zur Bildung von *c,c,t*-CDT, *c,t,t*-CDT und *all-t*-CDT unterscheiden sich energetisch sehr wenig und sollten demzufolge in ähnlichen Konzentrationen nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen (vgl. **P3** im Anhang).



Schema 3. Konkurrierende Pfade für die Bildung von *all-t*-CDT, *c,t,t*-CDT, *c,c,t*-CDT und *all-c*-CDT ausgehend vom kinetischen Produkt **2b** der oxidativen Kopplung. Butadien wird im Prozeß **2b** → **7b** bevorzugt in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung von **2b** eingeschoben. (Es ist zu beachten, daß nur jeweils eines der vier möglichen Stereoisomere für jede der aufgeführten Formen von **2b** und **7b** dargestellt ist.)

Zwei verschiedene Konformationen des Übergangszustandes TS[**7b-8b**], der bei einem Abstand von ~ 1.9 — 2.1 Å der neu entstehenden C—C- σ -Bindung auftritt, werden im Prozeß der reduktiven Eliminierung durchlaufen (Abb. 9). Ein quadratisch-planarer (SP) Übergangszustand wird entlang des *all-t*-CDT-Bildungspfad überquert, in welchem die olefinische *trans*-Doppelbindung nicht am Nickel koordiniert ist. Demgegenüber ist für die *c,c,t*-CDT- und *c,t,t*-CDT-Pfade ein quadratisch-pyramidaler (SPY) Übergangszustand

beteiligt, der durch die axiale Koordination der *trans*-Doppelbindung ausgezeichnet ist (vgl. Abb. 9). Als Konsequenz der unterschiedlichen geometrischen Struktur des Übergangszustandes werden die drei konkurrierenden CDT-Bildungspfade in verschiedenem Ausmaß durch die Gegenwart überschüssigen Butadiens beeinflusst. Die Eduktspezies **7b** zeigt keinerlei Tendenz zur Koordination eines zusätzlichen Butadiens. Es konnten ausschließlich schwach assoziierte Butadienaddukte **7b-BD** lokalisiert werden, die enthalpisch nicht stabilisiert sind. Für den Übergangszustand TS[**7b-8b**] ist die Tendenz zur Komplexbildung eines zusätzlichen Butadiens demgegenüber stärker ausgeprägt. Im Falle des SPY-Übergangszustandes kann Butadien sehr wohl mit der koordinierten *trans*-Doppelbindung koordinativ konkurrieren, wobei allerdings die energetischen Kosten der Deformation der C₁₂-Kette nicht kompensiert werden können. Dementsprechend ist davon auszugehen, daß die *c,c,t*-CDT- und *c,t,t*-CDT-Bildungspfade nicht durch überschüssiges Butadien kinetisch befördert werden. Im Gegensatz dazu wird der SP-Übergangszustand des *all-t*-CDT-Pfades in bedeutendem Ausmaß durch die Koordination von η^2 -*trans*-Butadien in der freien axialen Position energetisch stabilisiert (TS[**7b-8b**]-**BD**, Abb. 9). Außer durch Butadien, kann der SP-Übergangszustand ebenfalls durch Donorphosphine stabilisiert werden, wie Untersuchungen für den PMe₃-Modellliganden belegen. Butadien, als schwacher Donor, vermag indessen nicht in ausreichendem Maße mit den koordinierten olefinischen Doppelbindungen im [Ni⁰(*all-t*-CDT)]-Produktkomplex **8b** zu konkurrieren, was zu einer nur geringfügigen enthalpischen Stabilisierung des Butadienadduktes **8b-BD** führt. Demzufolge befördert überschüssiges Butadien den *all-t*-CDT-Pfad durch koordinative Stabilisierung des SP-Übergangszustandes (TS[**7b-8b**]-**BD**, Abb. 9) kinetisch, während hingegen davon auszugehen ist, dass Butadien im frühen und späten Prozeßstadium nicht beteiligt ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die *c,c,t*-CDT- und *c,t,t*-CDT-Bildungspfade sehr wahrscheinlich weder durch überschüssiges Butadien noch durch die Gegenwart von PR₃-Donorliganden assistiert werden. Demgegenüber wirken sowohl Butadien als auch Donorphosphine kinetisch unterstützend auf den *all-t*-CDT-Pfad, was die experimentellen Beobachtungen der stöchiometrischen Reaktion^{35a} verständlich macht und erklärt (vgl. letzter Abschnitt Kap. 5.5). Von den konkurrierenden Pfaden der reduktiven Eliminierungsrouten **7b** → **8b** wird der *all-t*-CDT-Bildungspfad bevorzugt durchlaufen, da er die insgesamt geringste kinetische Aktivierungsbarriere von ~23 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹, relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Stereoisomer von **7b**⁶⁷) aufweist und zudem das thermodynamisch stabilste [Ni⁰(*all-t*-CDT)]-Isomer des Produktkomplexes **8a** in einem exergonischen Prozeß liefert ($\Delta G = -12.9$ kcal mol⁻¹, vgl. Abb. 9). *all-t*-CDT wird in einer nachfolgenden stufenweisen Substitution mit Butadien unter Regeneration des aktiven Katalysatorkomplexes **1'b** freigesetzt. Die alternativen Reaktionspfade für *c,c,t*-CDT und *c,t,t*-CDT sind dagegen durch die höheren Barrieren von 25.5 kcal mol⁻¹ und 27.1 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹, relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Stereoisomer von **7b**⁶⁷) kinetisch benachteiligt, was diese Pfade im Vergleich zum *all-t*-CDT-Bildungspfad weniger wahrscheinlich erscheinen läßt.

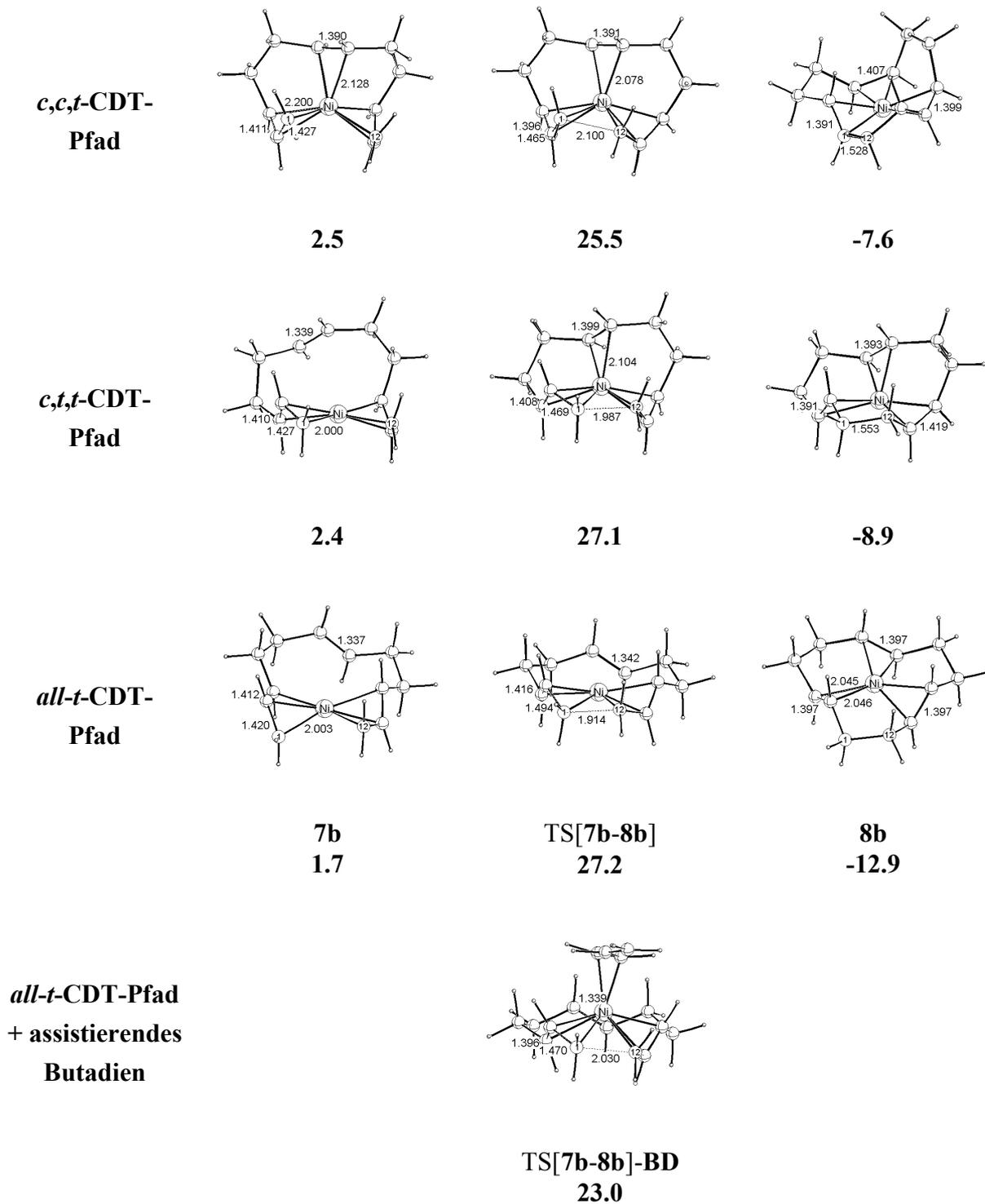


Abb. 9. Ausgewählte geometrische Parameter (Å) der optimierten Key-Strukturen der reduktiven Eliminierung für die vorteilhaften stereochemischen Reaktionspfade der konkurrierenden *c,c,t*-CDT-, *c,t,t*-CDT- und *all-t*-CDT-Bildungspfade entlang **7b** → **8b**. Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) sind relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*anti*),- Δ -*trans*-Stereoisomer von **7b**,⁶⁷ bzw. {**7b** + C₄H₆} für den durch Butadien assistierten *all-t*-CDT-Pfad, angegeben (vgl. Schema 5).

6 KLÄRUNG DES EINFLUSSES ELEKTRONISCHER UND STERISCHER FAKTOREN FÜR INDIVIDUELLE ELEMENTARSCHRITTE DES REAKTIONSKANALS ZUR BILDUNG VON C₈-CYCLOOLIGOMEREN

Bis hierhin wurden für alle bedeutenden Elementarschritte des C₈- und C₁₂-Reaktionskanals alternative Reaktionspfade kritisch evaluiert und der jeweils wahrscheinlichste Reaktionspfad eines einzelnen Elementarschrittes basierend auf der eindeutigen Lokalisierung und Charakterisierung der beteiligten Key-Strukturen bestimmt. Der Katalysezyklus zur Bildung von C₈-Cycloolefinen wurde dabei zunächst für das generische [Ni⁰(η²-Butadien)₂PH₃]-Katalysatormodell untersucht. In einem nächsten Schritt wird nun die Rolle elektronischer und sterischer Faktoren für thermodynamische und kinetische Aspekte individueller Elementarschritte des C₈-Kanals einer detaillierten Analyse unterzogen (vgl. **P2** im Anhang), die eine grundlegende Voraussetzung für ein umfassendes Verständnis der Selektivitätssteuerung im C₈-Katalysezyklus darstellt. Der Fokus in diesen Untersuchungen liegt auf dem jeweils energetisch günstigsten aller stereochemischen Reaktionspfade (vgl. Abb. 1) für einen gegebenen Elementarprozeß. Für eine vollständige Zusammenfassung aller Reaktionspfade für die realen Katalysatoren **I-VI** sei auf **P2** im Anhang verwiesen. Sowohl für das generische Katalysatormodell als auch für die realen Katalysatoren **I-VI** wurden jeweils die gleichen vorteilhaften stereochemischen Pfade für einen gegebenen Elementarschritt ermittelt. Das Studium des C₈-Katalysezyklus mit dem generischen Katalysatormodell vermittelt somit grundlegende mechanistische Einsichten, die nun für die realen Katalysatoren **I-VI** weiter vertieft werden. Die Katalysatoren **V** mit L = P(OMe)₃ und **VI** mit L = P(^tBu)₃ sind experimentell verifiziert, vorrangig die Bildung von C₁₂-Cycloolefinen zu katalysieren (vgl. Kap. 8.3).^{32,37} Dessen ungeachtet werden die Katalysatoren **V** und **VI** zur Bestätigung der abgeleiteten Schlußfolgerungen in die Analyse des Einflusses elektronischer und sterischer Faktoren einbezogen; sie werden jedoch nicht im Kontext des C₈-Katalysezyklus diskutiert.

6.1 OXIDATIVE ADDITION UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG

Die oxidative Kopplung geht formal mit einer elektronischen Umordnung zwischen den [NiL] und [2C₄H₆] Fragmenten einher, so daß sich die Oxidationszahl des Nickels während des Prozesses erhöht (Ni⁰ → Ni^{II}). Die Analyse der Orbitalwechselwirkung in diesem Prozeß offenbart, daß ein energetisch hochliegendes besetztes Orbital im Edukt **1a**, das in seinem Charakter maßgeblich ein 3d-Orbital des Nickels ist, den Prozeß **1a** → **2a** unterstützt (Abb. 10). Im Einklang damit zeigt die Analyse des elektronischen und sterischen Einflusses in Tabelle 1, daß σ-Donorliganden die oxidative Kopplung relativ zum generischen Katalysatormodell kinetisch begünstigen (vgl. ΔΔE_{e1}[‡] in Tabelle 1). Auf der einen Seite destabilisiert die antibindende 3d_σ-sp_σ Ni—L-Wechselwirkung das energetisch hochliegende besetzte Orbital (vgl. Abb. 10) und andererseits vermögen σ-Donorliganden den formalen Elektronenmangel am Nickel in TS[**1a-2a**] effizient zu kompensieren. Beide elektronische

Effekte tragen gleichermaßen zur Reduzierung der intrinsischen Aktivierungsbarriere bei. Darüber hinaus stabilisieren Donorliganden die $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2a** (vgl. Kap. 6.2), so daß die wachsende σ -Donorstärke des Liganden den Prozeß ebenfalls thermodynamisch begünstigt (vgl. $\Delta\Delta E_{e1}$ in Tabelle 1).

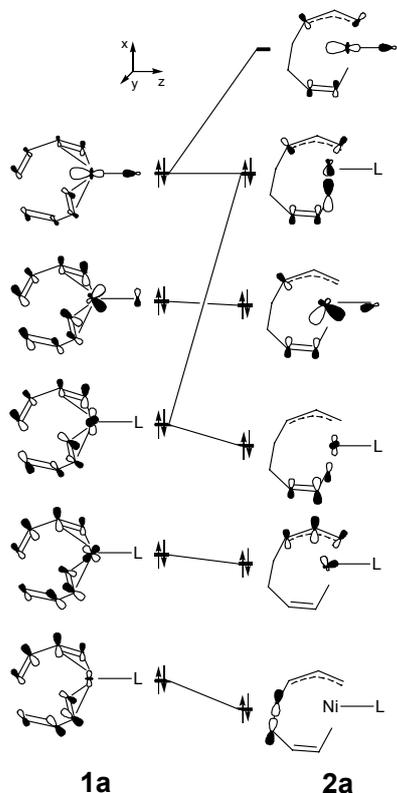


Abb. 10. Schematisches Korrelationsdiagramm für die oxidative Kopplung entlang **1a** \rightarrow **2a**, das auf wesentliche am Prozeß beteiligte Orbitale beschränkt ist.

Hinsichtlich des Einflusses sterischer Faktoren folgt aus dem Beitrag $\Delta\Delta E_{st}^\ddagger$, daß großvolumige Liganden die oxidative Kopplung kinetisch behindern. Dies läßt sich durch die Tatsache verstehen, daß die sterischen Wechselwirkungen im Verlauf des Kopplungsprozesses, der ausgehend vom trigonal-planaren **1a** zu **2a** führt, wo der Ligand in einer Ebene zusammen mit der η^3 - und der $\eta^1(C^1)$ -allylischen Gruppe angeordnet ist, sehr wahrscheinlich zunehmen.

Tabelle 1. Elektronische und sterische Beiträge zur intrinsischen Aktivierungsbarriere und Reaktionsenergie des bevorzugten stereochemischen Reaktionspfades der oxidativen Kopplung entlang **1a** \rightarrow **2a** ^{a)}

Katalysator	I L=PMe ₃	II L=PPh ₃	III L=P(ⁱ Pr) ₃	IV L=P(OPh) ₃	V L=P(OMe) ₃	VI L=P(^t Bu) ₃
$\Delta\Delta E_{e1}^\ddagger / \Delta\Delta E_{st}^\ddagger$ ^{b)}	-0.25/0.02	-0.13/0.41	-0.40/0.51	-0.10/0.38	-0.05/0.03	-0.35/0.82
$\Delta\Delta E_{e1} / \Delta\Delta E_{st}$ ^{c)}	-0.72/0.02	0.23/0.05	-1.03/0.30	-0.35/0.15	-0.12/0.02	-1.89/-0.85

^{a)} Positives/negatives Vorzeichen deutet die Zunahme/Abnahme der relativen Barriere und der Reaktionsenergie im Vergleich zum generischen [Ni⁰(η^2 -Butadien)₂PH₃]-Katalysatormodell an (vgl. Kap. 4.3 für Details).

^{b)} $\Delta\Delta E_{e1}^\ddagger / \Delta\Delta E_{st}^\ddagger$ - Beitrag elektronischer und sterischer Faktoren (in kcal mol⁻¹) zur Aktivierungsbarriere relativ zum generischen Katalysatormodell.

^{c)} $\Delta\Delta E_{e1} / \Delta\Delta E_{st}$ - Beitrag elektronischer und sterischer Faktoren (in kcal mol⁻¹) zur Reaktionsenergie relativ zum generischen Katalysatormodell.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß elektronische und sterische Faktoren in nur geringem Ausmaß den Prozeß der oxidativen Kopplung beeinflussen und zudem in verschiedenen Richtungen operieren was zu einer partiellen gegenseitigen Kompensation

führt. Als Konsequenz liegen die intrinsischen Aktivierungsbarrieren und Reaktionsenergien für die Katalysatoren **I-IV** in einem sehr engen Intervall von $\sim 9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$) und von $\sim 4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG_{int}) und unterscheiden sich um weniger als $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (vgl. **P2** im Anhang). Demzufolge, ist die oxidative Kopplung (neben den allylischen Umlagerungsprozessen, vgl. Kap. 6.3) jener Prozeß unter allen Elementarschritten des C₈-Katalysezyklus, der am geringsten durch elektronische und sterische Faktoren beeinflusst wird.

6.2 THERMODYNAMISCHE STABILITÄT DER STRUKTURELL UNTERSCHIEDLICHEN KONFIGURATIONEN DES OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEXES

Der Einfluß des Liganden L auf die Lage des Gleichgewichtes **2a** \rightleftharpoons **4a** wird für die thermodynamisch stabilsten Isomere beider Spezies, dies sind das $\eta^3\text{-syn}, \eta^1(\text{C}^1), \Delta\text{-cis}$ -Isomer von **2a** und das bis($\eta^3\text{-syn}$)-Isomer von **4a**, analysiert. Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, daß die Stabilität von **2a** und **4a** entscheidend durch die Eigenschaften des Liganden L beeinflusst wird.⁴³ Soweit es den elektronischen Einfluß betrifft, wird die Akkumulation der negativen Ladung in der η^1 -allylischen Gruppe von **2a** durch die σ -bindende Wechselwirkung des C¹-allylischen π -Orbitals mit einem geeignet polarisierten 3d-Hybrid am Nickel, das zudem eine geringe Beimischung des 2π -Orbitals der η^3 -allylischen Gruppe enthält, unterstützt (Abb. 11, linke Seite). Darüber hinaus wird die $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Konfiguration durch die bindende Wechselwirkung der formal zu betrachtenden C²—C³-Doppelbindung mit einem geeignet polarisierten $3d_{xz}$ -Orbital des Nickels stabilisiert, das außerdem von der bindenden Wechselwirkung mit dem sp_σ -Donororbital des Liganden L profitiert (Abb. 11, rechte Seite). Der Beitrag des sp_σ -Donororbitals zu dieser Wechselwirkung wächst für Donorliganden an. Demzufolge wird die $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes mit zunehmender Donorstärke des Liganden elektronisch stabilisiert.

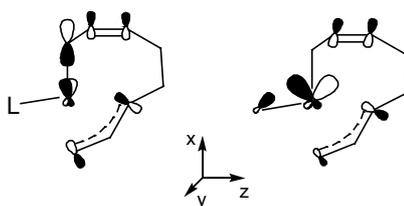


Abb. 11. Bedeutende Orbitalwechselwirkungen zur Stabilisierung der $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Spezies **2a** des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes.

Diese auf der Analyse der Orbitalwechselwirkung basierende Einsicht wird durch die energetischen Beiträge elektronischer und sterischer Faktoren ($\Delta\Delta E_{e1}, \Delta\Delta E_{st}$ in Tabelle 2) zur relativen Stabilität von **2a** und **4a** bestätigt, die einem insgesamt regulären Trend folgen. Die Zunahme der σ -Donorfähigkeit des Liganden korreliert mit der relativen Stabilisierung von **2a**, und ist am größten für die starken σ -Donoren P(ⁱPr)₃ und P(^tBu)₃. Demgegenüber wird **4a** thermodynamisch relativ zu **2a** durch die π -Akzeptorliganden P(OPh)₃ und P(OMe)₃

begünstigt. Moderate sterische Wechselwirkungen mit dem Liganden führen zu einer geringfügigen energetischen Bevorteilung von **2a** gegenüber **4a** von ~ 0.5 kcal mol⁻¹. Sterisch sehr anspruchsvolle Liganden (mit P(*t*Bu)₃ als Beispiel) hingegen destabilisieren, wie erwartet, die SP-Spezies **2a** relativ zur SPY-Spezies **4a**.

Die hier vorgestellte theoretische Analyse belegt sehr deutlich, daß das Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **4a** vorrangig durch elektronische Faktoren beeinflusst ist, während sterische Effekte, mit der Ausnahme sehr großvolumiger Liganden, eine untergeordnete Rolle spielen. Die durch die DFT-Berechnungen bestimmte Lage des Gleichgewichts ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Kap. 3.1).⁴³ Für den starken σ -Donor P(*i*Pr)₃ als auch für den moderaten σ -Donor PMe₃ ist **2a** thermodynamisch stabiler gegenüber **4a** ($\Delta G = 3.3$ kcal mol⁻¹ und 0.5 kcal mol⁻¹), so daß in diesen Fällen die $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Spezies **2a** die vorherrschende Form des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes ist. Auf der anderen Seite ist die bis(η^3)-Spezies **4a** mit 0.4 kcal mol⁻¹ und 1.1 kcal mol⁻¹ (ΔG) gegenüber **2a** für den schwachen σ -Donor PPh₃ und den π -Akzeptor P(OPh)₃ begünstigt, und sollte somit in der höchsten thermodynamischen Population aller verschiedenen Formen im Gleichgewicht vorliegen.

Tabelle 2. Elektronische und sterische Beiträge zur thermodynamischen Stabilität der stabilsten Isomere der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ - und bis(η^3)-Spezies **2a**, **4a** des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes ^{a)}

Katalysator	I L=PMe ₃	II L=PPh ₃	III L=P(<i>i</i> Pr) ₃	IV L=P(OPh) ₃	V L=P(OMe) ₃	VI L=P(<i>t</i> Bu) ₃
$\Delta\Delta E_{e1} / \Delta\Delta E_{st}$ ^{b)}	1.74/0.01	0.58/0.30	3.93/0.63	-0.45/0.46	-0.42/0.03	3.69/-1.17

^{a)} Differenz der thermodynamischen Stabilität zwischen dem bis(η^3 -*syn*)-Isomer von **4a** und dem η^3 -*syn*, $\eta^1(C^1), \Delta$ -*cis*-Isomer von **2a** des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes; *positives/negatives* Vorzeichen weisen auf eine *höhere/niedrigere* Stabilität von **2a** relativ zu **4a** hin, wobei der generische [Ni^{II}(Octadiendiyl)PH₃]-Komplex als Referenz dient. (vgl. Kap. 4.3 für Details).

^{b)} $\Delta\Delta E_{e1} / \Delta\Delta E_{st}$ - Beitrag elektronischer und sterischer Faktoren (in kcal mol⁻¹) zur relativen thermodynamischen Stabilität.

6.3 SYN—ANTI-ISOMERISIERUNG UND INVERSION DER ENANTIOFLÄCHE DER TERMINALEN ALLYLISCHEN GRUPPEN DES OCTADIENDIYL—Ni^{II}-KOMPLEXES

Die Prozesse zur Umlagerung der terminalen allylischen Gruppen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes sind in nur sehr geringem Umfang durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden beeinflusst (vgl. **P2** im Anhang). Aufgrund der sehr ähnlichen geometrischen Struktur der Edukte und der korrespondierenden Übergangszustände unterliegen die Aktivierungsbarrieren sowohl für die Umkehr der allylischen Enantiofläche in **2a** als auch für die allylische Isomerisierung via TS_{ISO}[**3a**] keiner signifikanten Veränderung durch sterische Faktoren. Die elektronischen Eigenschaften des Liganden üben gleichwohl keinen bedeutenden Einfluß auf die Reaktivität des η^3, η^1 -Typs der bis(Allylanion)—Ni^{II}-Koordination in den allylischen Umlagerungsprozessen aus. Demzufolge fallen die

Aktivierungsbarrieren für die allylische Isomerisierung und für die Inversion der allylischen Enantiofläche in einen sehr engen Bereich und unterscheiden sich um weniger als 1 kcal mol⁻¹ für individuelle Katalysatoren (vgl. **P2** im Anhang). Zur Umkehr der Enantiofläche ist eine Barriere von ~10.5 kcal mol⁻¹ zu überwinden (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten $\eta^3\text{-syn}, \eta^1(\text{C}^1), \Delta\text{-cis}$ -Isomer von **2a**), während die insgesamt höchste Aktivierungsenergie für die *syn*—*anti*-Isomerisierung ~18.7 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten $\eta^3\text{-syn}, \eta^1(\text{C}^1), \Delta\text{-cis}$ -Isomer von **2a**, vgl. Abb. 2) beträgt.

Die allylischen Umlagerungsprozesse weisen die insgesamt niedrigsten Barrieren aller Prozesse des C₈-Katalysezyklus auf, an denen Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies beteiligt sind, und können demzufolge im Vergleich zur reduktiven Eliminierung als kinetisch schnell angesehen werden. Somit kann davon ausgegangen werden, daß sowohl die verschiedenen Konfigurationen **2a-7a** des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes als auch deren unterschiedliche Stereoisomere in einem kinetisch mobilen Gleichgewicht vorliegen, das als jederzeit eingestellt gelten kann.

6.4 REDUKTIVE ELIMINIERUNG UNTER C—C-BINDUNGSKNÜPFUNG

Die reduktive Eliminierung unter Ausbildung der C—C-Bindung geht formal mit einer elektronischen Umverteilung zwischen den [NiL] und [C₈H₁₂] Fragmenten unter Abnahme der Oxidationszahl am Nickel (Ni^{II} → Ni⁰) einher. Aus der Analyse der maßgeblich an diesem Prozeß beteiligten Orbitale wird deutlich, daß ein energetisch niedrig liegendes d-Akzeptororbital am Nickel, das effektiv mit dem besetzten 2π-Orbital des Octadiendiyl-Fragmentes mischen kann, diesen Prozeß kinetisch durch die Stabilisierung des Übergangszustandes zu erleichtern vermag. Dies ist in Abb. 12 exemplarisch für die *cis,cis*-COD-Route dargestellt. π-Akzeptorliganden L verringern den energetischen Abstand zwischen diesen beiden Orbitalen und bewirken demzufolge die Beschleunigung der reduktiven Eliminierung durch die Absenkung der Aktivierungsbarriere.

Der energetische Beitrag elektronischer Faktoren zur Aktivierungsbarriere ($\Delta\Delta E_{e1}^\ddagger$ in Tabelle 3) der VCH-Route **2a** → **8a** bestätigt, daß π-Akzeptorliganden den TS[**2a-8a**] gegenüber **2a** stabilisieren und somit die intrinsische Aktivierungsbarriere senken, in einem Ausmaß, das invers mit der Akzeptorstärke des Liganden L korreliert. Auf der anderen Seite heben σ-Donorliganden die Barriere einheitlich um ~1 kcal mol⁻¹, relativ zum generischen Katalysatormodell, an. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die kinetische Barriere der VCH-Route, sofern es elektronische Faktoren betrifft, vornehmlich durch die π-Akzeptorfähigkeit des Liganden L bestimmt wird. Sterischer Druck des Liganden verringert ebenfalls die Aktivierungsbarriere ($\Delta\Delta E_{st}^\ddagger$ in Tabelle 3), was durchaus verständlich ist, da sich entlang **2a** → **8a** die Koordinationszahl des Nickels formal von 4 auf 3 verringert. Ein moderater sterischer Anspruch des Liganden (L = PMe₃, PPh₃, P(OMe)₃) übt einen nur geringen Einfluß aus und für diesen Fall wird die Aktivierungsbarriere überwiegend durch elektronische Faktoren bestimmt. Mit dem Anwachsen der Raumerfüllung des Liganden werden sterische Effekte schließlich dominierend, was insbesondere für das großvolumige, sterisch

anspruchsvolle $P(t\text{Bu})_3$ deutlich wird. Analog zu den Trends für die Aktivierungsbarriere, wird die VCH-Bildungsrouten ebenfalls thermodynamisch mit wachsender π -Akzeptorfähigkeit des Liganden begünstigt. Der dominierende elektronische Effekt zur Stabilisierung des Produktkomplexes **8a** ist die $[\text{VCH}] \rightarrow [\text{NiL}]$ Donation, zusammen mit der unterstützenden Wirkung sterisch anspruchsvoller Liganden ($\Delta\Delta E_{\text{el}}$, $\Delta\Delta E_{\text{st}}$ in Tabelle 3).

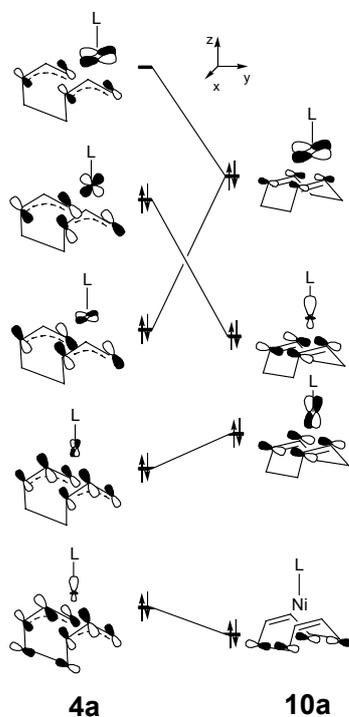


Abb. 12. Schematisches Korrelationsdiagramm für die reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung für die *cis,cis*-COD-Route **4a** \rightarrow **10a**, das auf wesentliche am Prozeß beteiligte Orbitale beschränkt ist.

Die insgesamt geringste Aktivierungsenergie von $20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$) für die VCH-Bildungsrouten ergibt sich für den Katalysator **IV** mit $L = P(\text{OPh})_3$ (vgl. **P2** im Anhang), wobei elektronische und sterische Faktoren in ähnlichem Ausmaß zur Absenkung der Barriere beitragen. Die reduktive Eliminierung ist hingegen mit höheren intrinsischen Barrieren ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$) verbunden, für Katalysatoren mit sterisch moderat anspruchsvollen Donorliganden ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger = 23.7$ und $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Katalysatoren **I** und **II** mit $L = \text{PMe}_3$ und PPh_3), infolge der begrenzten π -Akzeptorfähigkeit dieser Liganden. Die kinetische Behinderung, ausgelöst durch die elektronische Destabilisierung des Übergangszustandes, kann jedoch durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden kompensiert werden. Dies wird für den Katalysator **III** mit dem raumerfüllenden Donor $P(i\text{Pr})_3$ ersichtlich, für den die intrinsische Barriere auf $21.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$) abgesenkt ist.

Tabelle 3. Elektronische und sterische Beiträge zur intrinsischen Aktivierungsbarriere und Reaktionsenergie des bevorzugten stereochemischen Reaktionspfades der reduktiven Eliminierung zur Bildung von VCH entlang **2a** \rightarrow **8a** ^{a)}

Katalysator	I L=PMe ₃	II L=PPh ₃	III L=P(<i>i</i> Pr) ₃	IV L=P(OPh) ₃	V L=P(OMe) ₃	VI L=P(<i>t</i> Bu) ₃
$\Delta\Delta E_{\text{el}}^\ddagger / \Delta\Delta E_{\text{st}}^\ddagger$ ^{b)}	1.13/-0.02	0.95/-0.25	1.11/-1.91	-1.04/-0.91	-1.15/-0.05	0.84/-6.88
$\Delta\Delta E_{\text{el}} / \Delta\Delta E_{\text{st}}$ ^{c)}	1.58/-0.03	1.10/-1.08	1.18/-1.92	-0.55/-1.00	-0.45/-0.07	1.00/-7.30

^{a,b,c} siehe Tabelle 1.

Die reduktive Eliminierung ausgehend von der bis(η^3)-Spezies **4a**, die *cis,cis*-COD als hauptsächliches Produkt liefert, ist im Vergleich zur VCH-Routen in qualitativ ähnlicher Weise, jedoch in quantitativ unterschiedlichem Ausmaß, durch elektronische und sterische Faktoren beeinflusst. Donorliganden verringern einheitlich die intrinsische Aktivierungsbarriere um $\sim 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, verglichen mit dem generischen Katalysatormodell ($\Delta\Delta E_{\text{el}}^\ddagger$ in

Tabelle 4). Analog zu den Schlußfolgerungen für die VCH-Route, ist die π -Akzeptorstärke des Liganden der maßgebliche elektronische Faktor für das Energieprofil der reduktiven Eliminierung. Der Prozeß wird mit steigender π -Akzeptorfähigkeit des Liganden kinetisch erleichtert, was aus dem Absinken der Barrieren für die π -Akzeptoren P(OMe)₃ und P(OPh)₃ deutlich wird. Sterische Faktoren wirken auf den Übergangszustand stabilisierend ($\Delta\Delta E_{st}^\ddagger$ in Tabelle 4) und begünstigen ebenso den **4a** → **10a** Prozeß.

Die insgesamt niedrigsten intrinsischen Barrieren für die *cis,cis*-COD-Route von 12.6 und 12.4 kcal mol⁻¹ (ΔG_{int}^\ddagger) resultieren für die Katalysatoren **III** mit L = P(*i*Pr)₃ und **IV** mit L = P(OPh)₃ (vgl. **P2** im Anhang), die jedoch durch unterschiedliche Faktoren bestimmt sind. Die moderaten kinetischen Aktivierungsenergien sind das Ergebnis der Stabilisierung des TS[**4a-10a**] gegenüber dem bis(η^3 -*anti*)-Edukt **4a**, was für **III** maßgeblich das Resultat der sich verringenden sterischen Wechselwirkung ist, während für **IV** die π -Akzeptorstärke des P(OPh)₃ der eindeutig entscheidende Faktor ist, und sterische Einflüsse eine untergeordnete Rolle spielen. Höhere intrinsische Barrieren von 13.7 und 13.8 kcal mol⁻¹ (ΔG_{int}^\ddagger) sind für die Katalysatoren **I** und **II** mit den σ -Donorliganden PM₃ und PPh₃ zu überwinden, da hier sterische Faktoren einen nur geringen Einfluß ausüben.

Die aus den Untersuchungen mit dem generischen Katalysatormodell abgeleiteten mechanistischen Schlußfolgerungen für die konkurrierenden Routen **4a** → **9a** und **4a** → **10a** werden für die realen Katalysatoren **I-IV** bestätigt. Die vorteilhaften stereochemischen Reaktionspfade für die *cis*-1,2-DVCB- und *cis,cis*-COD-Bildungsrouten weisen sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren (relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*syn*)-Isomer von **4a**) für die einzelnen Katalysatoren auf. Darüber hinaus ist *cis,cis*-COD das thermodynamisch eindeutig stabilere der beiden C₈-Cycloolefine. Die [Ni⁰(η^4 -Cyclodimer)L]-Produktkomplexe **9a** und **10a** unterscheiden sich in ihrer thermodynamischen Stabilität am deutlichsten für den Katalysator **IV** mit L = P(OPh)₃ ($\Delta\Delta G = 6.7$ kcal mol⁻¹). Dies bekräftigt die bereits getroffene Schlußfolgerung (vgl. Kap. 5.6.1), daß *cis,cis*-COD das hauptsächliche C₈-Cycloolefin ist, welches entlang der Routen der reduktiven Eliminierung ausgehend von **4a** gebildet wird.

Tabelle 4. Elektronische und sterische Beiträge zur intrinsischen Aktivierungsbarriere und Reaktionsenergie des bevorzugten stereochemischen Reaktionspfades der reduktiven Eliminierung zur Bildung von *cis,cis*-COD entlang **4a** → **10a** ^{a)}

Katalysator	I L=PMe ₃	II L=PPh ₃	III L=P(<i>i</i> Pr) ₃	IV L=P(OPh) ₃	V L=P(OMe) ₃	VI L=P(<i>t</i> Bu) ₃
$\Delta\Delta E_{e1}^\ddagger / \Delta\Delta E_{st}^\ddagger$ ^{b)}	-0.85/0.01	-0.65/-0.12	-0.73/-1.43	-1.84/0.09	-1.53/0.02	-0.93/-2.61
$\Delta\Delta E_{e1} / \Delta\Delta E_{st}$ ^{c)}	-1.39/-0.02	-1.94/-0.12	-3.06/-1.42	-2.81/-0.99	-2.41/-0.06	-2.52/-5.91

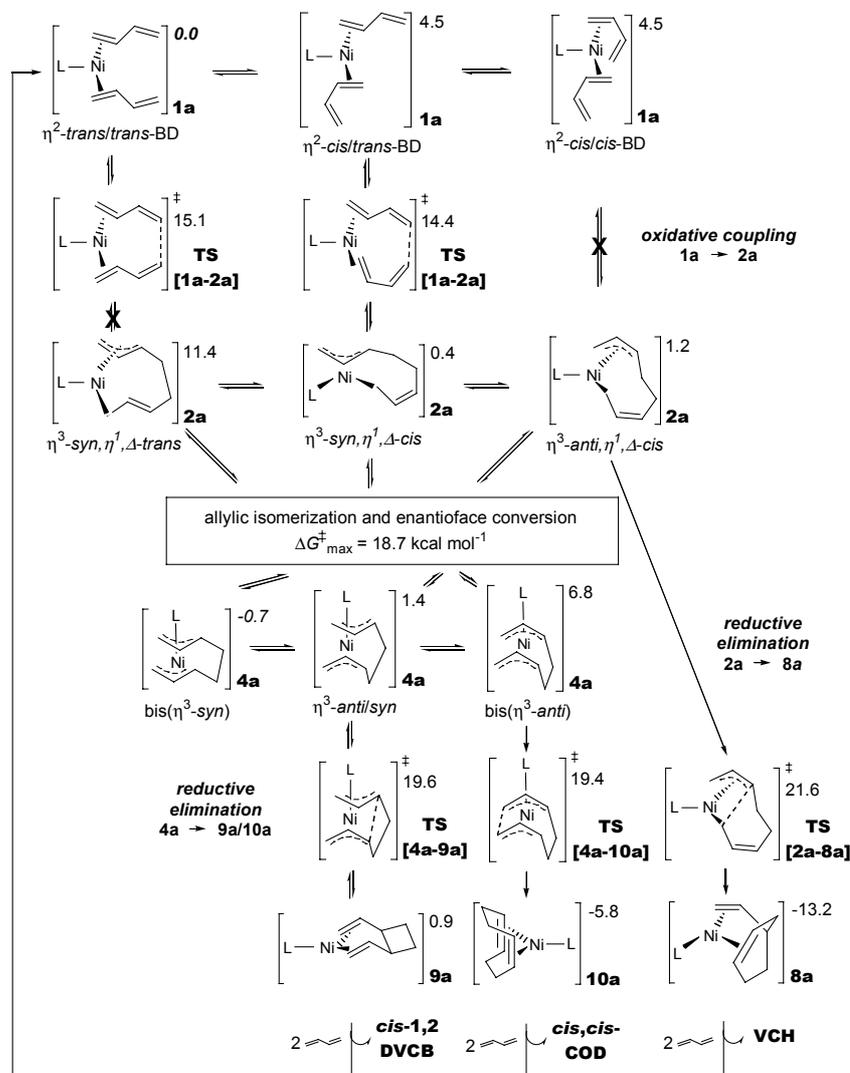
^{a,b,c} siehe Tabelle 1.

7 THEORETISCH VERIFIZIERTE UND PRÄZISIERTE VOLLSTÄNDIGE REAKTIONSZYKLEN DER NICKELKATALYSIERTEN CYCLOOLIGOMERISIERUNG DES 1,3-BUTADIENS

In den vorangegangenen Kapiteln wurden alle wesentlichen Elementarschritte der Reaktionszyklen zur Bildung der C₈- und C₁₂-Cycloolefine detailliert analysiert und charakterisiert. Darüber hinaus wurde der Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren auf das energetische Reaktionsprofil individueller Elementarprozesse des C₈-Reaktionskanals aufgeklärt und quantifiziert. Auf der Basis des Originalvorschlages der Mülheimer Gruppe, zusammen mit den hier vorgestellten theoretisch-mechanistischen Untersuchungen, wird nun eine um wesentliche Details präzisierte umfassende mechanistische Gesamtansicht der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens dargelegt. Für die beiden Reaktionskanäle werden dafür energetische Reaktionsprofile der vollständigen Katalysezyklen präsentiert, die zur Wahrung der Übersichtlichkeit auf die jeweils wahrscheinlichen Reaktionspfade aller wesentlichen Elementarprozesse beschränkt sind.

7.1 REAKTIONSZYKLUS ZUR BILDUNG VON C₈-CYCLOOLEFINEN

Die formal 16e⁻ trigonal-planare [Ni⁰(η²-Butadien)₂L]-Spezies **1a** ist die thermodynamisch begünstigte Form des aktiven Katalysatorkomplexes, mit dem bis(η²-*trans*-Butadien) als stabilstem Isomeren, und stellt zudem die katalytisch aktive Spezies für den Prozeß **1a** → **2a** der oxidativen Addition unter C—C-Bindungsknüpfung dar. Die wahrscheinliche Route der oxidativen Kopplung ist durch die Knüpfung der C—C-σ-Bindung zwischen den terminalen unkoordinierten Kohlenstoffatomen der beiden η²-Butadiene charakterisiert, und führt zur Bildung der η³,η¹(C¹)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2a** als kinetisches Kopplungsprodukt. Dieser Prozeß erfolgt bevorzugt unter Kopplung von η²-*trans*/η²-*cis*-Butadien mit entgegengesetzten Enantioflächen und führt über eine moderate Aktivierungsbarriere in einem insgesamt thermoneutralen Schritt zum thermodynamisch stabilsten η³-*syn*,η¹(C¹),Δ-*cis*-Isomer von **2a** (Schema 4). Die oxidative Kopplung sollte demzufolge reversibel erfolgen, was in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen der stöchiometrischen Cyclodimerisierung ist.⁴³ Die Kopplung zweier η²-*cis*-Butadiene ist infolge höherer Barrieren kinetisch gehemmt, während die direkte Bildung von η³-*syn*,-η¹(C¹),Δ-*trans*-Kopplungsisomeren zweier η²-*trans*-Butadiene, die zwar kinetisch konkurrenzfähig ist, aber zur Bildung thermodynamisch instabiler Produkte führt, durch die signifikant schnellere **2a** → **1a** Rückreaktion unwahrscheinlich ist.



Schema 4. Energetisches Reaktionsprofil (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) des vollständigen Katalysezyklus des C₈-Reaktionskanals der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens für den Katalysator **IV** mit L = P(OPh)₃. Das thermodynamisch stabilste [Ni⁰-(η^2 -*trans*-Butadien)₂L]-Isomer des aktiven Katalysatorkomplexes **1a** fungiert als Referenz. Die Aktivierungsenergien (ΔG^\ddagger) individueller Elementarschritte sind bezüglich des thermodynamisch bevorzugten Stereoisomers der entsprechenden direkten Eduktspezies (*kursiv* markiert; **4a** sowohl für die allylischen Umlagerungen als auch für die reduktive Eliminierung) angegeben.

Unter den verschiedenen im Gleichgewicht befindlichen Konfigurationen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes sind die η^3, η^1 (C¹)-Spezies **2a** und die bis(η^3)-Spezies **4a** die hauptsächlich vorliegenden Formen. Die σ -Donor/ π -Akzeptorfähigkeit des Liganden L ist der entscheidende Faktor, der die Lage des kinetisch mobilen Gleichgewichtes $2a \rightleftharpoons 4a$ bestimmt. Die Umlagerung der terminalen allylischen Gruppen durch *syn*—*anti*-Isomerisierung und/oder Inversion der Enantiofläche sind die kinetisch schnellsten Prozesse unter allen Elementarschritten die den [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplex betreffen. Als Konsequenz kann davon ausgegangen werden, daß die verschiedenen Konfigurationen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes als auch deren unterschiedliche Stereoisomere in einem

kinetisch mobilen Gleichgewicht vorliegen, das als jederzeit eingestellt betrachtet werden kann.

Bis(η^1)-Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies konnten theoretisch eindeutig verifiziert werden als: (**I**) thermodynamisch sehr instabil zu sein und demzufolge in äußerst geringen Konzentrationen vorzuliegen und (**II**) nicht als reaktive Intermediate entlang energetisch realisierbarer Reaktionsrouten der allylischen Isomerisierung oder der reduktiven Eliminierung beteiligt zu sein. Demzufolge muß geschlußfolgert werden, daß diese Spezies keinerlei Rolle im katalytischen Reaktionszyklus spielen.

Unterschiedliche Stereoisomere sind entlang der wahrscheinlichen Reaktionspfade der oxidativen Kopplung und der reduktiven Eliminierung, ausgehend von **4a**, beteiligt. Folglich stellen die Prozesse der Isomerisierung und Enantioflächenumkehr der terminalen allylischen Gruppen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes unverzichtbare Elementarschritte dar.

Die Bildung der primären C₈-Cycloolefine erfolgt entlang konkurrierender Routen in direkten Reaktionswegen der reduktiven Eliminierung ausgehend von den thermodynamisch bevorzugten Spezies **2a** und **4a** des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes. VCH wird entlang der Route **2a** → **8a** gebildet, und **4a** fungiert als Eduktspezies für die Bildung von *cis*-1,2-DVCB entlang **4a** → **9a** sowie auch für die *cis,cis*-COD-Route **4a** → **10a**. Für die beiden Routen ausgehend von **4a** werden sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt *cis*-1,2-DVCB und *cis,cis*-COD als exklusive Stereoisomere gebildet. Die reduktive Eliminierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyklus, der mit der höchsten Aktivierungsbarriere aller bedeutenden Elementarprozesse verknüpft ist (Schema 4). VCH ist das thermodynamisch bevorzugte aller drei primär gebildeten C₈-Cycloolefine. Folgerichtig ist seine Bildung durch die stärkste thermodynamische Kraft in einem exergonischen Prozeß getrieben, so daß die VCH-Route irreversibel durchlaufen wird. Die Produktion von *cis*-1,2-DVCB und *cis,cis*-COD erfordert sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren, wohingegen sich die Eliminierungsprodukte **9a** und **10a** (als auch die freien Cyclooligomere) deutlich in ihrer Stabilität unterscheiden. Das thermodynamisch stabilere *cis,cis*-COD wird in einem schwach exergonischen Prozeß gebildet, während das weniger stabile, intermediär gebildete *cis*-1,2-DVCB einer leichten Umlagerung in das *cis,cis*-COD unter thermodynamischer Kontrolle entlang **9a** → **4a** → **10a** unterliegt.

Die C₈-Cycloolefine werden ausgehend von **8a** und **10a** in einem nachfolgenden schrittweisen Substitutionsprozeß durch Butadien verdrängt und freigesetzt, was zur Regeneration der aktiven Katalysatorspezies **1a** in einer exothermen Reaktion führt. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der reduktiven Eliminierung wird eine Aktivierungsbarriere von 20.1–24.1 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zur thermodynamisch stabilsten Spezies des C₈-Katalysezyklus, dem bis(η^3 -*syn*)-Isomer von **4a**) für die Katalysatoren **I-IV** bestimmt. Demzufolge sollte die katalytische Cyclodimerisierung unter moderaten Reaktionsbedingungen erfolgen, was mit den realen experimentellen Gegebenheiten konform ist.³⁵ Die theoretisch bestimmte totale Aktivierungsenergie des C₈-Reaktionszyklus stimmt bemerkenswert gut mit der experimentell abgeschätzten Barriere überein. Da kinetische Untersuchungen nicht vorliegen, läßt sich die experimentelle freie Aktivierungsenergie für den großvolumigen π -Akzeptor P(OC₆H₄-*o*-Ph)₃, der nahezu ausschließlich die Bildung des

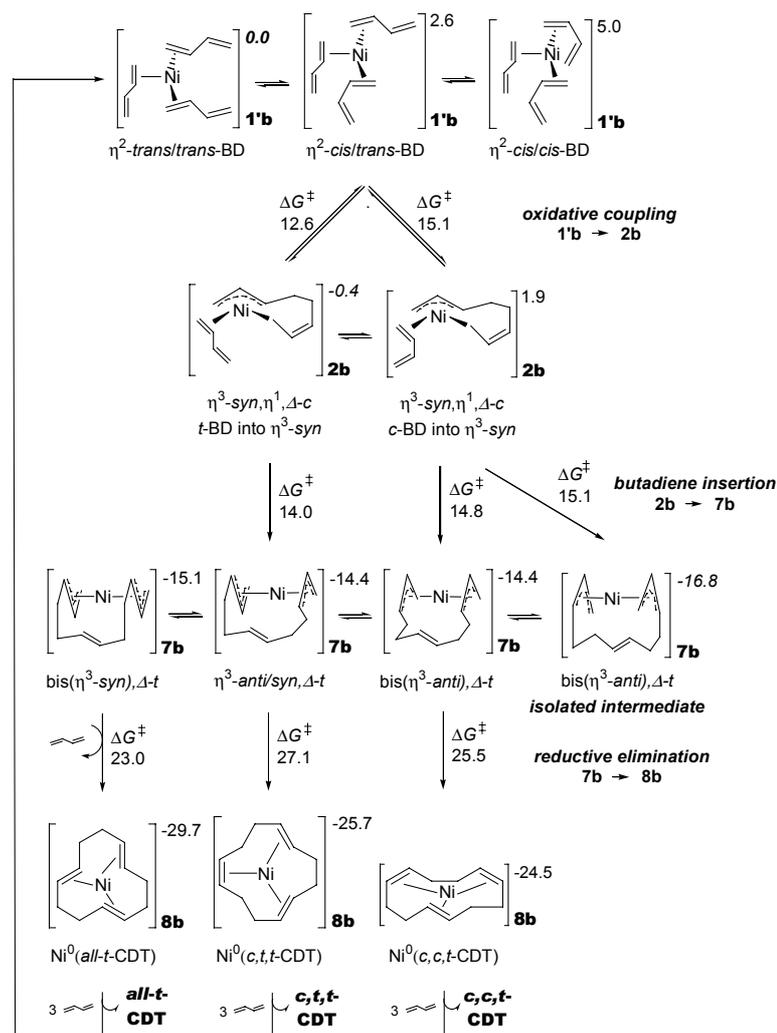
cis,cis-COD katalysiert (96% Selektivität) folgendermaßen vernünftig abschätzen: Mit einer TOF (turn over frequency) von 780 g Butadien (g Ni)⁻¹ h⁻¹ bei 353 K^{32b} erhält man eine effektive Geschwindigkeitskonstante $k \sim 0.23 \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger \sim 21.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, durch Anwendung der Eyring-Gleichung $k = 2.08 \cdot 10^{10} \text{ T exp}(-\Delta G^\ddagger/\text{RT})$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten totalen freien Aktivierungsbarriere der reduktiven Eliminierung der *cis,cis*-COD-Bildungsrute von 20.1 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum bis(η^3 -*syn*)-Isomer von **4a**) für den Katalysator **IV** mit L = P(OPh)₃ überein.

7.2 REAKTIONSZYKLUS ZUR BILDUNG VON C₁₂-CYCLOOLEFINEN

Unter den verschiedenen im Gleichgewicht vorliegenden Formen des [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplexes ist die formale 16e⁻ trigonal-planare [Ni⁰(η^2 -Butadien)₃]-Verbindung **1'b** die vorrangig vorliegende Spezies, mit der tris(η^2 -*trans*-Butadien)-Form als stabilstem Isomer. Darüber hinaus repräsentiert **1'b** ebenfalls die aktive Katalysatorspezies für den Prozeß der oxidativen Addition unter C—C-Bindungsknüpfung zwischen den endständigen nichtkoordinierten Kohlenstoffatomen der beiden reaktiven η^2 -Butadiene, der von einem weiteren nicht direkt am Reaktionsgeschehen beteiligten η^2 -Butadien assistiert wird. In Analogie zum C₈-Reaktionskanal ist die Kopplung von η^2 -*trans*/ η^2 -*cis*-Butadien mit entgegengesetzten Enantioflächen der sowohl unter thermodynamischen als auch kinetischen Gesichtspunkten vorteilhafte Reaktionspfad, der zur Bildung des η^3 -*syn*, η^1 (C¹), Δ -*cis*-Isomers von **2b** als kinetisches Kopplungsprodukt in einer insgesamt thermoneutralen Reaktion führt. Die oxidative Kopplung entlang der bevorzugten Route **1'b** → **2b** ist demzufolge als reversibler Prozeß ausgewiesen, mit einer moderaten Aktivierungsenergie (Schema 5). Die alternativen Reaktionspfade der Kopplung zweier η^2 -*cis* oder η^2 -*trans*-Butadiene sind energetisch nicht konkurrenzfähig aufgrund ähnlicher Ursachen, wie sie bereits für den C₈-Reaktionskanal diskutiert wurden (vgl. Kap. 7.1).

Der Einschub des η^2 -Butadiens in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung der kinetischen Kopplungsspezies **2b** ist die dominante Route zur Bildung des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes. Für diese Route sind die Reaktionspfade des Butadieneinschubes in die η^3 -*syn*-Allyl—Ni^{II}-Bindung des primär gebildeten η^3 -*syn*, η^1 (C¹), Δ -*cis*-Stereoisomers von **2b** kinetisch bevorzugt, während alle alternativen Pfade aufgrund höherer Aktivierungsbarrieren kinetisch gehemmt sind. Sehr ähnliche, moderate Barrieren sind für den Einschub des Butadiens aus der *s-cis*- und *s-trans*-Konfiguration zu überwinden, was zur Bildung der bis-(η^3 -*anti*), Δ -*trans*- und η^3 -*syn/anti*, Δ -*trans*-Isomere der thermodynamisch stabilsten Spezies **7b** des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes führt. Die Isomerisierung der terminalen allylischen Gruppen des Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplexes ist im katalytischen Reaktionsablauf nicht erforderlich, da entlang der wahrscheinlichen stereochemischen Pfade der oxidativen Kopplung und des nachfolgenden Butadieneinschubes identische Stereoisomere beteiligt sind. Butadien wird irreversibel in die η^3 -*syn*-Allyl—Ni^{II}-Bindung in einem stark exergonischen Prozeß **2b** → **7b** eingeschoben (Schema 5). Folgerichtig ist die stabilste bis(η^3)-Spezies **7b**

des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Dodecatriendiyl})]$ -Komplexes als thermodynamische Senke innerhalb des Katalysezyklus anzusehen.



Schema 5. Energetisches Reaktionsprofil (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) des vollständigen Katalysezyklus des C₁₂-Reaktionskanals der nickeltkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens. Das thermodynamisch stabilste $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-trans-Butadien})_3]$ -Isomer des aktiven Katalysatorkomplexes **1'b** fungiert als Referenz. Die Aktivierungsenergien (ΔG^\ddagger) individueller Elementarschritte sind bezüglich des thermodynamisch bevorzugten Stereoisomers der entsprechenden direkten Eduktspezies (*kursiv* markiert) angegeben.

Der vollständige Zweig der Bildung von bis(Allyl), Δ -cis-Formen des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Dodecatriendiyl})]$ -Komplexes bleibt verschlossen; (**I**) aufgrund der kinetisch unvorteilhaften Kopplung zweier η^2 -cis-Butadiene entlang **1'b** \rightarrow **2b**, die zusammen mit einer langsamen allylischen *syn*—*anti*-Isomerisierung über η^3 -*anti*, η^1 (C³)-Isomere von TS_{ISO}[**3b**] die Ausbildung einer hinreichenden Konzentration von η^3 -*anti*, η^1 (C¹), Δ -*cis*-Isomeren der Eduktspezies **2b** verhindert, und (**II**) infolge des kinetisch gehemmten Butadieneinschubes in die η^3 -*anti*-Allyl—Ni^{II}-Bindung entlang der Route **2b** \rightarrow **7b**. Als Konsequenz ist der Pfad der reduktiven Eliminierung zur Bildung des *all-c*-CDT nicht zugänglich und folgerichtig wird *all-c*-CDT im Reaktionsgemisch nicht gefunden.

Die bis(η^3 -Allyl), Δ -*trans*-Form von **7b** ist die katalytisch aktive Form des [Ni^{II}(Dodecatriendiyl)]-Komplexes in der reduktiven Eliminierung, die unter Bildung einer neuen C—C- σ -Bindung zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen der beiden η^3 -allylischen Gruppen erfolgt. Eindeutig konnte verifiziert werden, daß bis(η^1)-Spezies des Octadiendiyl—Ni^{II} und Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Komplexes keinerlei Rolle im katalytischen Reaktionsablauf der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung, weder für den C₈- noch für den C₁₂-Katalysezyklus, spielen. Ausgehend von der thermodynamisch sehr stabilen bis(η^3)-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-Spezies **7b** ist für die reduktive Eliminierung die insgesamt höchste Aktivierungsbarriere aller bedeutenden Elementarprozesse des C₁₂-Kanals zu überwinden. Demzufolge ist die reduktive Eliminierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen, der zur Bildung des [Ni⁰(CDT)]-Produktkomplexes **8b** in einem irreversiblen exergonischen Prozeß führt.

Die drei zugänglichen der insgesamt vier möglichen Stereoisomere des CDT werden entlang konkurrierender stereochemischer Pfade der Eliminierungsrouten **7b** → **8b** gebildet, wobei die bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-, η^3 -*syn/anti*, Δ -*trans*- und die bis(η^3 -*syn*), Δ -*trans*-Isomere von **7b** die Eduktspezies für die Bildung von *c,c,t*-CDT, *c,t,t*-CDT und *all-t*-CDT sind. Die ersten beiden Isomere von **7b** sind auf direktem Wege via **2b** → **7b** zugänglich, während das bis(η^3 -*syn*), Δ -*trans*-Edukt für die *all-t*-CDT-Bildung ausgehend von diesen Isomeren zunächst durch die rasche Isomerisierung einer oder beider allylischer Gruppen über den η^3, η^1 (C³)-Dodecatriendiyl—Ni^{II}-TS_{ISO}[**6b**] erzeugt werden muß. Die thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Stereoisomere von **7b**,⁶⁷ die als Intermediate der stöchiometrischen Cyclootrimerisierung isoliert wurden, werden im katalytischen Reaktionszyklus entlang kinetisch realisierbarer Pfade **2b** → **7b** gebildet (Schema 5). Diese Isomere repräsentieren Endpunkte im C₁₂-Katalysezyklus und haben zunächst der allylischen Isomerisierung zu unterliegen, um die Reaktion entlang kinetisch praktikabler Pfade der reduktiven Eliminierung weiterzuführen.

Die *c,c,t*-CDT- und *c,t,t*-CDT-Produktionspfade werden nicht durch überschüssiges Butadien assistiert, während der quadratisch-planare TS[**7b-8b**] des *all-t*-CDT-Pfades durch die axiale Koordination eines η^2 -*trans*-Butadiens deutlich stabilisiert wird. Der *all-t*-CDT-Pfad wird unter dem Einfluß koordinierenden Butadiens der kinetisch begünstigte der drei konkurrierenden Pfade mit einer Aktivierungsbarriere von 23.0 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , relativ zum thermodynamisch stabilsten bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Isomer von **7b**⁶⁷). Folglich sollte die nickelkatalysierte Bildung von C₁₂-Cycloolefinen unter moderaten Reaktionsbedingungen erfolgen,³⁸ obgleich **7b** eine thermodynamische Senke innerhalb des Katalysezyklus repräsentiert. Die totale freie Aktivierungsenergie der [Ni⁰]-katalysierten Cyclootrimerisierung des 1,3-Butadiens, die *all-t*-CDT als Hauptprodukt liefert (~90% Selektivität), kann aus verfügbaren experimentellen Daten in folgender Weise abgeschätzt werden: Mit einer TOF (turn over frequency) von 4 / 75 g Butadien (g Ni)⁻¹ h⁻¹ bei 313K / 353 K^{38a} leitet sich eine effektive Geschwindigkeitskonstante $k \sim 1.21 \cdot 10^{-3} / 2.26 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger \sim 22.5 / 23.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, durch Anwendung der Eyring-Gleichung $k = 2.08 \cdot 10^{10} \text{ T exp}(-\Delta G^\ddagger/\text{RT})$, ab. Dieser Wert stimmt hervorragend mit der berechneten totalen freien Aktivierungsbarriere der reduktiven Eliminierung **7b** → **8b** für den *all-t*-CDT-Bildungspfad von 23.0 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger ,

relativ zur thermodynamisch stabilsten Spezies des C₁₂-Katalysezyklus, dem bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans*-Stereoisomer von **7b**⁶⁷) überein.

Die C₁₂-Cycloolefine werden in einem nachfolgenden, schrittweisen Substitutionsprozeß mit Butadien freigesetzt. Die Verdrängung des *all-t*-CDT durch drei *trans*-Butadiene entlang **8b** → **1'b** ist eine exotherme Reaktion (ΔH), die jedoch unter Berücksichtigung entropischer Beiträge zu $\sim 7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG) endergonisch bestimmt wird. Demzufolge können **7b** und **8b** (ggf. stabilisiert durch Donorliganden) als wahrscheinliche Kandidaten für isolierbare Intermediate des Katalysezyklus angesehen werden, während die aktive Katalysatorspezies **1'b**, die Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2b** und andere Spezies in zu geringer stationärer Konzentration für eine erfolgreiche experimentelle Charakterisierung vorliegen sollten, da sie entweder zu reaktiv oder aber thermodynamisch zu instabil sind. Insgesamt wird die Cyclotrimerisierung des 1,3-Butadiens durch eine starke thermodynamische Kraft getrieben, dessen Exothermie $-44.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Verknüpfung von drei *trans*-Butadienen zum *all-t*-CDT beträgt (ΔH für den unkatalysierten Prozeß).

8 SELEKTIVITÄTSSTEUERUNG IN DER NICKELKATALYSIERTEN CYCLOOLIGOMERISIERUNG DES 1,3-BUTADIENS

Auf der Basis der vorgestellten theoretisch verifizierten und präzisierten katalytischen Reaktionszyklen der Bildung von C₈- und C₁₂-Cycloolefinen werden nun die kritischen Faktoren aufgeklärt, die entscheidend für die Kontrolle der Produktselektivität in beiden Reaktionskanälen sind.

8.1 REAKTIONSSTEUERUNG DER BILDUNG VON C₈-CYCLOOLIGOMEREN

Folgende mechanistische Aspekte sind für das Verständnis der Selektivitätssteuerung von Bedeutung: Erstens, liegen die verschiedenen Konfigurationen des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes, mit **2a** und **4a** als vorherrschende Spezies, als auch deren unterschiedliche stereoisomeren Formen nebeneinander in einem kinetisch mobilen eingestellten Gleichgewicht vor, dem sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der reduktiven Eliminierung anschließt. Zweitens, sind **2a** und **4a** die Eduktspezies für die konkurrierenden Routen der reduktiven Eliminierung zur Bildung von VCH (**2a** → **8a**) und von *cis,cis*-COD (**4a** → **10a**) als stabile Cycloolefine des C₈-Reaktionskanals.

Für diese typische *Curtin-Hammett*-Situation⁶⁹ ist die Produktselektivität demzufolge ausschließlich kinetisch durch das Verhältnis der totalen Barrieren der reduktiven Eliminierung (d.h. ihrer Differenz $\Delta\Delta G^\ddagger$) für die konkurrierenden VCH- und *cis,cis*-COD-Bildungsrouten bestimmt, die sich aus einer thermodynamischen Komponente, d.h. der Konzentration der Spezies **2a** und **4a**, und einer kinetischen Komponente, d.h. der intrinsischen Reaktivität dieser Spezies, zusammensetzen. Die thermodynamische Population der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ - und bis(η^3)-Spezies des [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplexes ist primär durch die elektronischen Eigenschaften des Liganden L bestimmt, wohingegen sterische Faktoren eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. Kap. 6.2). Die bis(η^3)-Spezies **4a** ist die thermodynamisch begünstigte Form sowohl für π -Akzeptoren als auch für schwache σ -Donorliganden, während das Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **4a** mit zunehmender σ -Donorstärke des Liganden auf die linke Seite verschoben wird. Für starke σ -Donoren liegt der [Ni^{II}(Octadiendiyl)L]-Komplex hauptsächlich in der $\eta^3, \eta^1(C^1)$ -Konfiguration **2a** vor. Die theoretische Analyse der intrinsischen Reaktivität der Spezies **2a** und **4a**, als zweiter wesentlicher Aspekt der Selektivitätskontrolle, belegt eindeutig (vgl. Kap. Kap. 6.4), daß die reduktive Eliminierung sowohl durch die Zunahme der π -Akzeptorstärke des Liganden als auch durch großvolumige, sterisch anspruchsvolle Liganden kinetisch gefördert wird. Für den Fall sterisch kompakter Liganden sind elektronische Effekte ausschlaggebend, während für großvolumige Liganden sterische Faktoren dominierend sind. Die konkurrierenden VCH- und *cis,cis*-COD-Routen werden jedoch nicht einheitlich durch elektronische und sterische Faktoren beeinflusst, wobei die VCH-Route einer stärkeren Beeinflussung unterliegt.

Experimentell wurde die Rolle elektronischer und sterischer Faktoren für die Produktzusammensetzung der C₈-Cycloolefine von *Heimbach* eingehend untersucht.^{37b}

Starke π -Akzeptoren, die zudem sterisch hinreichend anspruchsvoll sind, katalysieren danach nahezu ausschließlich die Bildung von *cis,cis*-COD. Der VCH-Anteil steigt mit zunehmender σ -Donorstärke des Liganden an, durchläuft ein Maximum mit einem VCH : *cis,cis*-COD-Verhältnis von $\sim 50 : 50$ und fällt danach für starke σ -Donorliganden wieder ab, für die *cis,cis*-COD ebenfalls das hauptsächlich gebildete C₈-Cycloolefin ist. Auf der Basis statistischer Analysen wurde geschlußfolgert,^{37b,c} daß die C₈-Produktzusammensetzung nahezu ausschließlich durch elektronische Faktoren bestimmt ist und daß sterische Effekte keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

Die folgenden Schlußfolgerungen lassen sich aus der detaillierten theoretischen Evaluierung aller wesentlichen Elementarschritte des C₈-Zyklus für die Katalysatoren **I-IV** ableiten (vgl. **P2** im Anhang). Die Katalysatoren **II** mit dem schwachen σ -Donor PPh₃ und **IV** mit dem π -Akzeptor P(OPh)₃ sollten in Übereinstimmung mit dem Experiment (VCH : *cis,cis*-COD-Produktverhältnis von 24 : 74 für **II** und von 9 : 91 für **IV**)^{32b,35a,37b,c} hauptsächlich die Bildung von *cis,cis*-COD katalysieren, da entlang der Route **4a** → **10a** eine um 2.8 kcal mol⁻¹ (**II**) bzw. 2.2 kcal mol⁻¹ (**IV**) ($\Delta\Delta G^\ddagger$) niedrigere Barriere als für die Route **2a** → **8a** zu überwinden ist. Die deutliche kinetische Bevorzugung der *cis,cis*-COD-Route für den Katalysator **II** (L = PPh₃) von 2.8 kcal mol⁻¹ erscheint leicht überbetont, da für diesen Katalysator mit dem schwachen σ -Donor PPh₃ von einer nichtverschwindenden Population von **2a** auszugehen ist (vgl. Kap. 6.2) was zu einem moderaten VCH-Anteil von $\sim 24\%$ führen könnte.^{32b,35a,37b,c} Der Katalysator **IV** sollte nahezu ausschließlich *cis,cis*-COD liefern, da die VCH-Route **2a** → **8a** kinetisch weitgehend unterbunden ist. Sowohl thermodynamische als auch kinetische Ursachen begünstigen die *cis,cis*-COD-Route. Es konnte gezeigt werden, daß π -Akzeptorliganden einerseits das eingestellte Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **4a** zur rechten Seite hin verschieben (vgl. Kap. 6.2) und somit die thermodynamische Population der Eduktspezies **4a** erhöhen und außerdem die kinetische Barriere absenken (vgl. Kap. 6.4). Folgerichtig, wird experimentell die Zunahme der *cis,cis*-COD-Selektivität zusammen mit dem Anstieg der katalytischen Aktivität beobachtet.^{32b,35a} Die katalytische Aktivität und die *cis,cis*-COD-Selektivität lassen sich weiter steigern für π -Akzeptorliganden, die sterisch sehr anspruchsvoll sind, aufgrund kinetischer Ursachen (weitere Absenkung der **4a** → **10a** Aktivierungsbarriere) und zu geringerem Umfang ebenfalls durch thermodynamische Ursachen (Erhöhung der Konzentration von **4a**). Diese Analyse geht mit experimentellen Befunden konform, wonach die höchste katalytische Aktivität zusammen mit der höchsten Ausbeute an *cis,cis*-COD für den großvolumigen π -Akzeptorliganden P(OC₆H₄-*o*-Ph)₃ (96%) erhalten wird.^{32b,35a,37b,c}

Wie in Kap. 6.4 gezeigt, wird die reduktive Eliminierung mit zunehmender σ -Donorstärke des Liganden kinetisch gehemmt, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß für die beiden konkurrierenden C₈-Bildungsrouten. Die Aktivierungsbarriere der VCH-Route steigt dabei deutlicher an als jene der *cis,cis*-COD-Route (vgl. Kap. 6.4). Diese kinetische Benachteiligung kann jedoch durch die Erhöhung der thermodynamischen Population von **2a** infolge der Verschiebung des eingestellten Gleichgewichtes **2a** \rightleftharpoons **4a** auf die linke Seite für stärkere σ -Donorliganden kompensiert werden. Folgerichtig steigt der VCH-Anteil bis zu einem gewissen Grade an, was mit einem Abfall der katalytischen Aktivität einhergehen sollte. Beide Aspekte sind mit dem Experiment konsistent.^{37b,c} Die subtile energetische Balance

zwischen beiden Effekten sollte maßgeblich dafür verantwortlich sein, daß die VCH-Ausbeute niemals 55% übersteigt.^{32b,37b,c}

Für die Katalysatoren **I** und **III** mit den stärkeren σ -Donoren PMe_3 und $\text{P}(\text{tPr})_3$ resultieren sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren für die VCH- und *cis,cis*-COD-Routen ($\Delta\Delta G^\ddagger = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**I**) und $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**III**) mit einer leichten kinetischen Bevorzugung der *cis,cis*-COD-Route). Demzufolge sollten beide Routen mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit durchlaufen werden und somit der *cis,cis*-COD-Anteil auf ~50% absinken, was in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment ist (VCH : *cis,cis*-COD-Produktverhältnis von 35 : 56 für den Katalysator mit $\text{L} = \text{PET}_3$, der dem Katalysator **I** sehr ähnlich ist und von 34 : 57 für den Katalysator **III**).^{32b,37b,c}

8.2 REAKTIONSSTEUERUNG DER BILDUNG VON C₁₂-CYCLOOLIGOMEREN

Anhand des in Schema 5 dargestellten Reaktionsprofils kann die Produktion von C₁₂-Cycloolefinen als formal in zwei Stufen erfolgend betrachtet werden. Zunächst wird der $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Dodecatriendiyl})]$ -Komplex ausgehend vom aktiven Katalysatorkomplex **1'b** in kinetisch schnellen Prozessen der oxidativen Kopplung und des Butadieneinschubes in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung gebildet. Der Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex ist als hochreaktives Intermediat anzusehen, der in nur sehr geringer stationärer Konzentration vorliegen sollte. In einer zweiten Phase unterliegt die thermodynamisch stabilste $\text{bis}(\eta^3),\Delta$ -*trans*-Spezies **7b** des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Dodecatriendiyl})]$ -Komplexes, die als thermodynamische Senke innerhalb des Katalysezyklus fungiert, der reduktiven Eliminierung **7b** \rightarrow **8b**, was zur Bildung von drei der vier möglichen Stereoisomere des CDT entlang konkurrierender Pfade führt. Die verschiedenen $\text{bis}(\eta^3),\Delta$ -*trans*-Stereoisomere von **7b** liegen nebeneinander in einem dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der reduktiven Eliminierung vorgelagerten kinetisch mobilen Gleichgewicht vor, das jederzeit als eingestellt zu betrachten ist. Die $\text{bis}(\eta^3\text{-syn}),\Delta$ -*trans*-, $\text{bis}(\eta^3\text{-anti}),\Delta$ -*trans*- und $\eta^3\text{-syn/anti},\Delta$ -*trans*-Isomere von **7b**, die entlang der konkurrierenden stereochemischer Reaktionspfade zur Bildung von *all-t*-CDT, *c,c,t*-CDT und *c,t,t*-CDT beteiligt sind, unterscheiden sich energetisch nur sehr wenig und sollten demzufolge in vergleichbarer Konzentration vorliegen. Überschüssiges Butadien bewirkt keine Verschiebung der Gleichgewichtslage zwischen den verschiedenen $\text{bis}(\eta^3),\Delta$ -*trans*-Isomeren von **7b**.

In Analogie zum C₈-Kanal ist hier ebenfalls eine *Curtin-Hammett*-Situation gegeben,⁶⁹ so daß die Selektivität der CDT-Bildung ausschließlich durch die Differenz der totalen Barriere der reduktiven Eliminierung ($\Delta\Delta G^\ddagger$) für die drei konkurrierenden CDT-Bildungspfade bestimmt wird. Der durch überschüssiges Butadien assistierte *all-t*-CDT-Pfad ist kinetisch gegenüber den alternativen *c,c,t*-CDT- und *c,t,t*-CDT-Bildungspfaden bevorteilt, da er mit der niedrigsten Aktivierungsbarriere verknüpft ist. In Übereinstimmung mit dem Experiment^{38a} sollte demzufolge *all-t*-CDT als hauptsächliches C₁₂-Cycloolefin der nickelkatalysierten Cyclootrimerisierung des 1,3-Butadiens gebildet werden, zusammen mit deutlich kleineren Mengen von *c,c,t*-CDT und *c,t,t*-CDT, da deren Produktionspfade, aufgrund von Aktivierungsbarrieren die mehr als $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$) höher sind im Vergleich zum *all-t*-

CDT-Pfad, mit geringerer Wahrscheinlichkeit durchlaufen werden. Das vierte Stereoisomere, das *all-c*-CDT, wird hingegen in der nickelkatalysierten Cyclootrimerisierung des 1,3-Butadiens nicht gebildet, da der komplette Zweig der Bildung der bis(η^3), Δ -*cis*-Form von **7b** sowohl durch thermodynamische als auch durch kinetische Ursachen vollständig verschlossen bleibt (vgl. Kap. 5.4).

8.3 REGULIERUNG DER C₈ : C₁₂-CYCLOOLIGOMEREN PRODUKTVERTEILUNG

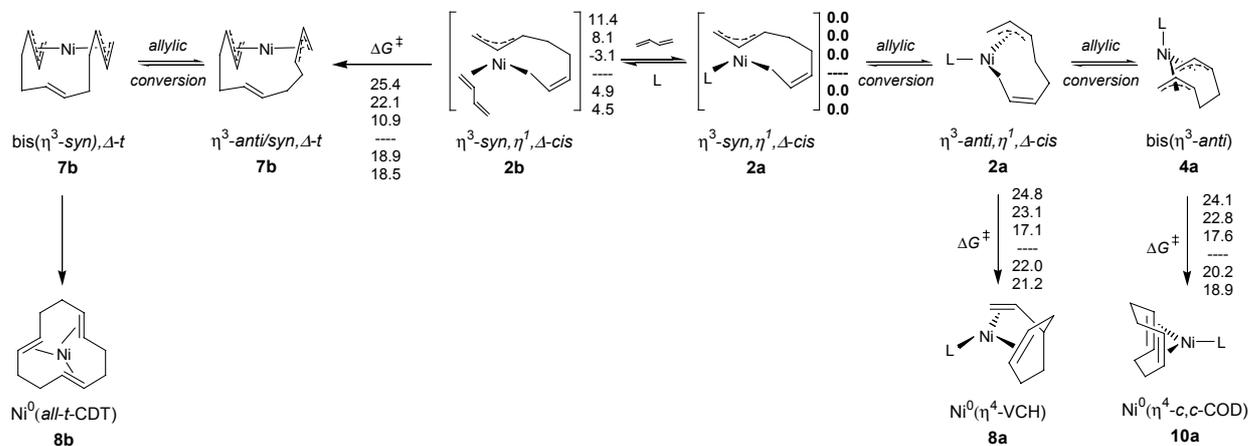
Im vorangegangenen Kapitel wurden die katalytischen Struktur-Aktivitätsbeziehungen analysiert, die für die Steuerung der Produktselektivität der Cyclooligomerisierung für den C₈- und den C₁₂-Reaktionskanal ausschlaggebend sind. Die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens ist jedoch dafür bekannt, nicht ausschließlich C₈- oder C₁₂-Cycloolefine zu liefern, sondern ein Gemisch beider, wobei das gebildete Hauptprodukt vom aktiven Katalysatorkomplex abhängt.^{35,37,38} Wie bereits in Kap. 3 ausgeführt, katalysieren PR₃/P(OR)₃-stabilisierte Nickelkomplexe in der Mehrzahl der Fälle die Bildung von C₈-Cycloolefinen als Hauptprodukt, während sogenannte 'nackte' Nickelkatalysatoren vorzugsweise C₁₂-Cycloolefine ergeben. Für diese beiden Typen von Nickelkatalysatoren werden nun die kritischen Faktoren analysiert, denen die entscheidende Bedeutung dafür zukommt, welcher der beiden konkurrierenden C₈- und C₁₂-Reaktionskanäle bevorzugt durchlaufen wird.

Die als kinetisches Produkt der oxidativen Kopplung gebildete $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies ist als wahrscheinliches Bindeglied zwischen den beiden Reaktionskanälen anzusehen. Die Konzentration von **2a** und **2b** und deren Reaktivität in den nachfolgenden Prozessen des Einschubes des Butadiens in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung und der reduktiven Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung, ist der entscheidende Schlüssel zum Verständnis der Kontrolle des C₈ : C₁₂-Cycloolefin Produktverhältnisses.

8.3.1 CYCLOOLIGOMERISIERUNG MIT PR₃/P(OR)₃-STABILISIERTEN [Ni⁰L]-KOMPLEXEN ALS KATALYSATOR

Das gegenseitige Wechselspiel der konkurrierenden C₈- und C₁₂-Reaktionskanäle ist in Schema 6 für diesen Katalysatortyp schematisch dargestellt. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden L üben einen maßgeblichen Einfluß auf die thermodynamischen und kinetischen Aspekte der C₈-Bildungsrouten des VCH (**2a** → **8a**) und des *cis,cis*-COD (**4a** → **10a**) aus (vgl. Kap. 6.4) und beeinflussen darüber hinaus entscheidend den Prozeß der Substitution des Liganden durch Butadien im Octadiendiyl—Ni^{II}-Komplex. Nach vorliegenden experimentellen Befunden kann davon ausgegangen werden, daß die Ligandsubstitution in Ni^{II}-Komplexen keine signifikante Barriere aufweist und somit als kinetisch weitgehend ungehinderter, entsprechend schneller Prozeß aufzufassen ist.⁷⁰ Folglich sollten die Octadiendiyl—Ni^{II}-Spezies **2a** und **2b** in einem kinetisch mobilen, eingestellten

Gleichgewicht vorliegen, und damit kann das *Curtin-Hammett-Prinzip*⁶⁹ zur Erklärung der Produktverteilung angewendet werden. Die Wahrscheinlichkeit welcher der beiden konkurrierenden Reaktionskanäle durchlaufen wird, ist demzufolge durch die Differenz der totalen Aktivierungsenergie ($\Delta\Delta G^\ddagger$) für die reduktive Eliminierung (C₈-Cycloolefinbildung entlang **2a** → **8a** oder **4a** → **10a**) und für den Butadieneinschub in die η^3 -Allyl—Ni^{II}-Bindung (C₁₂-Cycloolefinbildung entlang **2b** → **7b**) bestimmt.



Schema 6. Wechselspiel zwischen C₈- und C₁₂-Reaktionskanal der Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens mit PR₃/P(OR)₃-stabilisierten [Ni⁰L]-Komplexen als Katalysator. Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol⁻¹) sind relativ zum thermodynamisch stabilsten η^3 -syn-, η^1 (C¹), Δ -cis-Isomer von **2a** angegeben für Katalysatoren mit σ -Donorliganden; dies sind **I** (L = PMe₃), **III** (L = P(^{*i*}Pr)₃) und **VI** (L = P(^{*t*}Bu)₃), sowie für Katalysatoren mit π -Akzeptoren; dies sind **V** (L = P(OMe)₃) und **IV** (L = P(OPh)₃).

Aus den experimentellen Untersuchungen von *Heimbach*^{37a} sind zwei Grenzfälle für PR₃/P(OR)₃-stabilisierte [Ni⁰L]-Komplexe bekannt, die, abweichend vom generellen Verhalten, die Cyclooligomerisierung in den C₁₂-Reaktionskanal umlenken. Dies sind einerseits Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen, starken σ -Donorliganden (P(^{*t*}Bu)(^{*i*}Pr)₂ sei als Beispiel genannt) und andererseits Katalysatoren mit sterisch kompakten π -Akzeptorliganden (P(OMe)₃ als ein Beispiel), die jeweils CDT als Hauptprodukt liefern. Aus einer statistischen Analyse wurde geschlußfolgert,^{37a,c} daß die C₁₂ : C₈-Cyclooligomeren Produktverteilung überwiegend durch sterische Faktoren bestimmt wird (75%), während elektronische Effekte einen deutlich geringeren Einfluß haben.

Diese beiden Grenzfälle werden nun im Kontext von Schema 6 analysiert. σ -Donoren stärken die Ni—L-Bindung in **2a**, so daß für den Fall starker σ -Donorliganden das Substitutionsgleichgewicht zwischen **2a** und **2b** nahezu ausschließlich auf der Seite von **2a** liegt. Für den Katalysator **I** mit dem sterisch kompakten σ -Donor PMe₃ beträgt die energetische Differenz zwischen **2a** und **2b** 11.4 kcal mol⁻¹ (ΔG), mit **2a** im Vorteil. Folgerichtig bleibt hier der C₁₂-Reaktionskanal infolge einer verschwindend geringen thermodynamischen Population von **2b** zusammen mit der totalen Barriere für **2a** → **7b** von 25.4 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , die sich aus dem Gap zwischen **2a** und **2b** sowie der intrinsischen

Barriere von $14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $2\mathbf{b} \rightarrow 7\mathbf{b}$ zusammensetzt), die höher ausfällt als die Barrieren für die konkurrierende Bildung von C₈-Cycloolefinen via $2\mathbf{a} \rightarrow 8\mathbf{a}$ (VCH) und $4\mathbf{a} \rightarrow 10\mathbf{a}$ (*cis,cis*-COD), verschlossen. Sterische Wechselwirkungen wirken auf beide Reaktionskanäle unterstützend; allerdings in unterschiedlichem Ausmaß. Auf der einen Seite destabilisiert die wachsende Raumerfüllung des Liganden die Ni—L-Bindung in $2\mathbf{a}$ und führt somit zur Verschiebung des Substitutionsgleichgewichtes auf die Seite von $2\mathbf{b}$. Andererseits wurde gezeigt (vgl. Kap. 6.4), daß sterische Faktoren die reduktive Eliminierung entlang $2\mathbf{a} \rightarrow 8\mathbf{a}$ und $4\mathbf{a} \rightarrow 10\mathbf{a}$ kinetisch befördern. Von beiden Effekten, ist der erste als dominanter Einfluß ausgewiesen. Die energetische Differenz zwischen $2\mathbf{a}$ und $2\mathbf{b}$ verringert sich von $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG) für den Katalysator **I** (L = PMe₃) zu $8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Katalysator **III** (L = P(*i*Pr)₃) und weist schließlich $-3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Katalysator **VI** (L = P(*t*Bu)₃) auf, wobei für das sterisch außerordentlich anspruchsvolle P(*t*Bu)₃ $2\mathbf{b}$ thermodynamisch stabiler als $2\mathbf{a}$ ist. Demgegenüber fällt die durch sterische Faktoren hervorgerufene Absenkung der Eliminierungsbarrieren geringer aus (vgl. Schema 6). Signifikanter sterischer Druck an σ -Donorliganden führt demzufolge primär zur Erhöhung der thermodynamischen Population von $2\mathbf{b}$ und trägt auf diesem Wege dazu bei, den C₁₂-Reaktionskanal zugänglich zu machen.

Der Katalysator **I** mit dem sterisch kompakten PMe₃ sollte vorzugsweise die Bildung von C₈-Cycloolefinen katalysieren, da dieser Kanal mit $0.6\text{--}1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$) gegenüber dem C₁₂-Kanal begünstigt ist (vgl. Schema 6). Demgegenüber ist ein höherer CDT-Anteil im Reaktionsgemisch für die Katalysatoren **III** und **VI** mit den raumerfüllenden σ -Donoren P(*i*Pr)₃ und P(*t*Bu)₃ zu erwarten, da in diesen Fällen die Barriere für $2\mathbf{a} \rightarrow 7\mathbf{b}$ um jeweils $0.7\text{--}1.0$ und $6.2\text{--}6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$) niedriger als die Eliminierungsbarrieren des C₈-Kanals ausfällt (vgl. Schema 6). Ligandstabilisierte [Ni⁰L]-Katalysatoren mit σ -Donorliganden, die zudem sterisch außerordentlich anspruchsvoll sein müssen, sollten die Cyclooligomerisierung in den C₁₂-Reaktionskanal umlenken und *all-t*-CDT als Hauptprodukt liefern. Folgendes C₈ : C₁₂-Produktverhältnis wurde experimentell bestimmt:^{37a} Katalysator **I** (L = PMe₃, der als akzeptables Modell des experimentell untersuchten Katalysators mit L = PEt₃ angesehen werden kann) 65 : 29, Katalysator **III** (L = P(*i*Pr)₃) 69 : 24, Katalysator **VI** (L = P(*t*Bu)₃, dem der experimentell untersuchte Katalysator mit L = P(*t*Bu)(*i*Pr)₂ am ähnlichsten ist) 46 : 50. Obgleich die berechneten $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte nicht exakt das experimentell bestimmte C₈ : C₁₂-Produktverhältnis^{37a} zu reproduzieren vermögen, sind die abgeleiteten Trends regulär und erlauben erstmalig das ursächliche Verständnis und die konsistente Erklärung der experimentellen Befunde.

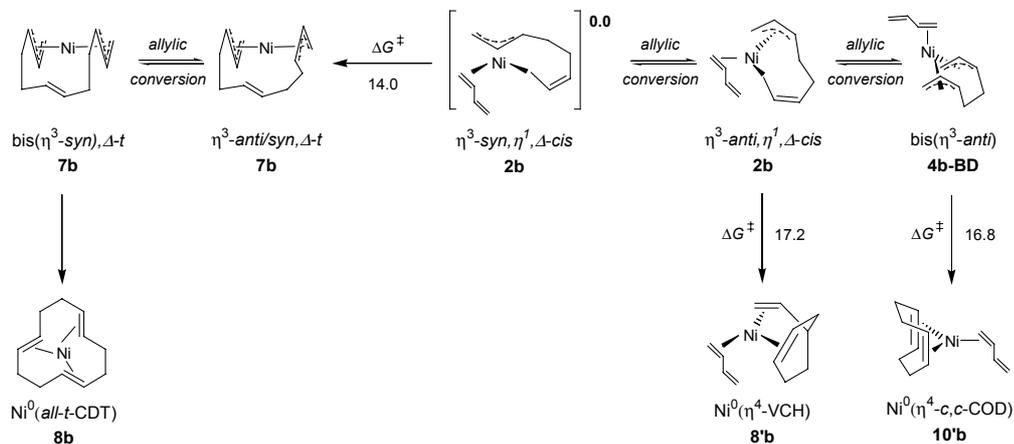
Eine andere Situation ist für Katalysatoren mit π -Akzeptorliganden gegeben. In diesem Fall befindet sich das Substitutionsgleichgewicht nicht so deutlich auf der Seite von $2\mathbf{a}$ wie für moderat raumerfüllende σ -Donorliganden, da die Ni—L-Bindung, bedingt durch elektronische Faktoren, eine verminderte Stabilität aufweist. Dies führt dazu, daß $2\mathbf{b}$ bereits in einer gewissen Konzentration vorliegt, ohne daß sterische Faktoren eine Rolle spielen. Somit sollten für Katalysatoren mit sterisch kompakten π -Akzeptorliganden beide Reaktionskanäle kinetisch miteinander konkurrieren können. Obgleich auch hier die wachsende Raumerfüllung des Liganden beide Reaktionskanäle unterstützt, ist die Rolle, die sterische Faktoren spielen von anderer Qualität als für σ -Donorliganden. Zunächst wird die thermodynamische Differenz

zwischen **2a** und **2b** von $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG) für den Katalysator **V** ($L = \text{P}(\text{OMe})_3$) in nur geringem Umfang auf $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Katalysator **IV** ($L = \text{P}(\text{OPh})_3$) verringert, was hauptsächlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist. In einem zweiten, dominanten Effekt bewirkt die erhöhte aber dennoch moderate Raumerfüllung des Liganden zusammen mit dem Anwachsen seiner π -Akzeptorstärke die Absenkung der Eliminierungsbarriere für die *cis,cis*-COD-Route (bevorzugte C_8 -Bildungsrouten für π -Akzeptorliganden, vgl. Kap. 8.1) von $20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG^\ddagger für **2a** \rightarrow **10a**) für den Katalysator **V** auf $18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG^\ddagger) für den Katalysator **IV** (vgl. Schema 6). Hoher sterischer Anspruch des Liganden erleichtert die *cis,cis*-COD-Bildungsrouten kinetisch in bedeutendem Umfang, wie am Beispiel des $\text{P}(\text{tBu})_3$ in Kap. 6.4 gezeigt werden konnte. Demzufolge ist die kinetische Beschleunigung des C_8 -Reaktionskanals die maßgebliche Rolle, welche die sterische Raumerfüllung für π -Akzeptorliganden ausübt.

Diese Analyse wird durch die berechnete Differenz der diskriminierenden Barrieren ($\Delta\Delta G^\ddagger$) für die Prozesse **4a** \rightarrow **10a** und **2b** \rightarrow **7b** der beiden Kanäle bestätigt. Für den Katalysator **V** mit $L = \text{P}(\text{OMe})_3$ ist der C_{12} -Kanal mit $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$) begünstigt ausgewiesen, der somit CDT als Hauptprodukt liefern sollte, während beide Kanäle kinetisch nahezu äquivalent ($\Delta\Delta G^\ddagger = 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) für den Katalysator **IV** ($L = \text{P}(\text{OPh})_3$) sind (vgl. Schema 6). Das für beide Katalysatoren experimentell bestimmte $C_8 : C_{12}$ -Cyclooligomeren Produktverhältnis beträgt $38 : 60$ (**V** mit $L = \text{P}(\text{OMe})_3$) und $87 : 12$ (**IV** mit $L = \text{P}(\text{OPh})_3$).^{37a} In Analogie zu der für σ -Donorliganden getroffenen Feststellung, vermögen die berechneten $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte die experimentell bestimmte $C_8 : C_{12}$ -Produktverteilung nur qualitativ aber nicht quantitativ zu reproduzieren. Die abgeleiteten Trends zum Einfluß elektronischer und sterischer Effekte sind jedoch regulär und erlauben das grundlegende Verständnis sowie die mit dem Experiment konsistente Interpretation der $C_8 : C_{12}$ -Selektivitätssteuerung.

8.3.2 CYCLOOLIGOMERISIERUNG MIT 'NACKTEN' $[\text{Ni}^0]$ -KOMPLEXEN ALS KATALYSATOR

Dieser Katalysatortyp ist durch eine schwach koordinierte Ligandsphäre am Nickelatom charakterisiert, die leicht in einer kinetisch kaum gehinderten Substitutionsreaktion durch Butadien verdrängt werden kann. Folglich ist die $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_3]$ -Spezies **1'b** der aktive Katalysator und die $\eta^3, \eta^1(\text{C}^1)$ -Octadiendiyl— Ni^{II} -Spezies **2b** ist sehr wahrscheinlich die kritische Spezies für die Verzweigung der Cyclooligomerisierung in die beiden alternativen Reaktionskanäle (Schema 7). Wie für $\text{PR}_3/\text{P}(\text{OR})_3$ -stabilisierte Octadiendiyl— Ni^{II} -Komplexe experimentell verifiziert,⁴³ kann ebenfalls für **2b** und **4b-BD** davon ausgegangen werden, daß beide Spezies in einem kinetisch mobilen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Somit kann das *Curtin-Hammett*-Prinzip⁶⁹ zur Erklärung der $C_8 : C_{12}$ -Produktselektivität angewendet werden, die danach ausschließlich durch die absolute Reaktivität des Octadiendiyl— Ni^{II} -Komplexes im Prozeß des Butadieneinschubs in die η^3 -Allyl— Ni^{II} -Bindung (C_{12} -Kanal via **2b** \rightarrow **7b**) und der konkurrierenden reduktiven Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung (C_8 -Kanal via **2b** \rightarrow **8'b** und/oder **4b-BD** \rightarrow **10'b**) bestimmt wird.



Schema 7. Wechselspiel zwischen C_8 - und C_{12} -Reaktionskanal der Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens mit 'nackten' $[\text{Ni}^0]$ -Komplexen als Katalysator. Freie Energien (ΔG , ΔG^\ddagger in kcal mol^{-1}) sind relativ zum thermodynamisch stabilsten $\eta^3\text{-syn}, \eta^1(\text{C}^1), \Delta\text{-cis}$ -Isomer von **2b** angegeben.

Beim Durchlaufen des C_8 -Reaktionskanals sind Aktivierungsbarrieren von $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG^\ddagger , relativ zum stabilsten $\eta^3\text{-syn}, \eta^1(\text{C}^1), \Delta\text{-cis}$ -Isomer von **2b**) entlang der wahrscheinlichen Reaktionspfade der VCH- und *cis,cis*-COD-Bildungsrouten zu überwinden (vgl. Schema 7). Auf der anderen Seite ist der Prozeß des Butadieneinschubes entlang des günstigsten Pfades der Route **2b** \rightarrow **7b** mit einer freien Aktivierungsbarriere von $14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ verknüpft (vgl. Kap. 5.4). Folglich ist der C_{12} -Reaktionskanal energetisch begünstigt, während der alternative C_8 -Kanal kinetisch behindert sein sollte, aufgrund von Aktivierungsbarrieren, die $2.8\text{--}3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$) höher sind. In Übereinstimmung mit dem Experiment^{38a} weisen die theoretischen Untersuchungen darauf hin, daß der C_{12} -Reaktionskanal vorrangig (mit *all-t*-CDT als Hauptprodukt) in der durch 'nackte' $[\text{Ni}^0]$ -Komplexe katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens durchlaufen wird, während C_8 -Cycloolefine (mit VCH und *cis,cis*-COD in ähnlichen Mengen) in einem nur geringen Anteil gebildet werden sollten.

9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschreibt die erste umfassende theoretisch-mechanistische Analyse der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens. Für diese, durch eine hohe mechanistische Komplexität ausgezeichnete, stereoselektive C—C-Verknüpfungsreaktion wurden erstmalig alle wesentlichen Elementarprozesse des vollständigen katalytischen Reaktionszyklus auf quantenchemischer Grundlage strukturell und energetisch eindeutig charakterisiert. Damit wurden die thermodynamischen und kinetischen Voraussetzungen für den katalytischen Reaktionsablauf umfassend geklärt und ein exakt begründetes mechanistisches Verständnis der katalytischen Struktur-Wirkungs-beziehungen gewonnen. Die erzielten Ergebnisse stellen einen substantiellen Beitrag zur weiteren Entwicklung der chemischen Reaktionstheorie in der metallorganischen Komplexkatalyse dar und verdeutlichen sowohl den hohen Stellenwert als auch den erreichten Leistungsstand der theoretischen Chemie auf diesem Gebiet.

Unter Verwendung der DFT-Methode mit dem gradientenkoriigierten BP86-Dichtefunktional wurden die Key-Strukturen (Edukt, Produkt, Übergangszustand, reaktives Intermediat) aller bedeutsamen Elementarschritte der, von der Mülheimer Gruppe (*G. Wilke* und Mitarbeiter am MPI für Kohlenforschung in Mülheim) aus experimentellen Untersuchungen abgeleiteten, Katalysezyklen für die Bildung von C₈- und C₁₂-Cycloolefine eindeutig lokalisiert und charakterisiert. Die Methodik sichert die Beschreibung struktureller, elektronischer und energetischer Aspekte individueller Elementarprozesse in hoher Genauigkeit und erlaubt die hier vorgestellte grundlegende theoretisch-mechanistische Untersuchung des vollständigen katalytischen Reaktionszyklus für die realen [Ni⁰(Butadien)₂L]- und [Ni⁰(Butadien)_x]-Katalysatorkomplexe.

Einige wesentliche mechanistische Aspekte der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens, die bislang durch die umfangreichen experimentellen Untersuchungen der Mülheimer Gruppe nicht geklärt waren, konnten erst im Rahmen dieser Arbeit überzeugend und eindeutig beantwortet werden. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die theoretische Verifizierung der mechanistischen Originalvorschläge für die Katalysezyklen zur Bildung von C₈- und C₁₂-Cycloolefinen und deren Bestätigung in wesentlichen Details.
- Die strukturelle, elektronische und energetische Klärung der thermodynamischen und kinetischen Aspekte aller wesentlichen Elementarprozesse der vollständigen Katalysezyklen.
- Die Bestimmung und Charakterisierung des wahrscheinlichen Reaktionspfades für jeden der individuellen Elementarschritte als Ergebnis der expliziten Untersuchung mehrerer alternativer, plausibler Routen.
- Die entscheidende Vertiefung und Erweiterung der mechanistischen Einsichten durch die eindeutige Klärung folgender Aspekte:

- Die formal $16e^-$ trigonal planaren $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_2\text{L}]^-$ und $[\text{Ni}^0(\eta^2\text{-Butadien})_3]$ -Isomere sind die sowohl thermodynamisch begünstigten Formen als auch die reaktiven Formen der Katalysatorkomplexe für den C_8 - und den C_{12} -Reaktionskanal.
- Die Bildung des Octadiendiyl— Ni^{II} -Komplexes erfolgt ausgehend von den aktiven Katalysatorkomplexen durch oxidative Addition unter C—C-Verknüpfung der endständigen nichtkoordinierten Kohlenstoffatome zweier η^2 -Butadiene.
- Die Bedeutung der strukturell unterschiedlichen Konfigurationen der Octadiendiyl— Ni^{II} - und Dodecatriendiyl— Ni^{II} -Komplexe im katalytischen Reaktionsablauf wurde umfassend geklärt. Bis(η^1 -allyl)-Spezies dieser Komplexe sind energetisch ungünstige Konfigurationen und spielen deshalb keine Rolle als mögliche reaktive Intermediate in der reduktiven Eliminierung oder den allylischen Umlagerungsprozessen des katalytischen Reaktionszyklus.
- Die reduktive Eliminierung unter C—C-Bindungsknüpfung ist der geschwindigkeitsbestimmende Elementarschritt für den C_8 - und den C_{12} -Reaktionskanal, wobei die Octadiendiyl— Ni^{II} - und Dodecatriendiyl— Ni^{II} -Eduktspezies für die jeweils gebildeten Cycloolefine in einem eingestellten Gleichgewicht vorliegen (*Curtin-Hammett*-Situation).
- Die theoretisch fundierte und mit dem Experiment konsistente Begründung der Selektivitätssteuerung der Bildung von C_8 - und C_{12} -Cycloolefinen als auch des C_8 : C_{12} -Produktverhältnisses für experimentell verifizierte Typen von Katalysatorkomplexen.
- Die Quantifizierung elektronischer und sterischer Faktoren auf das energetische Reaktionsprofil individueller Elementarprozesse des C_8 -Katalysezyklus in Abhängigkeit der Konstitution des Liganden L, mittels einer im Rahmen dieser Arbeit abgeleiteten Strategie, für die realen $[\text{Ni}^0(\text{Butadien})_2\text{L}]$ -Katalysatoren **I** (L = PMe_3), **II** (L = PPh_3), **III** (L = P^iPr_3), **IV** (L = $\text{P}(\text{OPh})_3$), **V** (L = $\text{P}(\text{OMe})_3$) und **VI** (L = P^tBu_3).
- Die Klärung des Einflusses der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden L auf die Selektivitätssteuerung der $[\text{Ni}^0\text{L}]$ -katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens.

Die vorliegende Arbeit liefert die Grundlage für das vertiefte mechanistische Verständnis, die konsistente Erklärung der Selektivitätssteuerung und den umfassenden 'molekülbezogenen' Einblick in die katalytischen Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der nickel-katalysierten Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens, aus dem sich effiziente Strategien zum gezielten Katalysatordesign ableiten. Zur weiteren Vervollkommnung der Einsichten in die thermodynamischen und kinetischen Voraussetzungen einer effektiven Katalyse der Cyclooligomerisierung von 1,3-Dienen ist in weiterführenden Untersuchungen der Einfluß des Zentralatoms und der Ligandsphäre auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu klären.

10 LITERATUR

10.1 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Für eine Übersicht sei auf die Spezialausgabe verwiesen "*Computational Transition Metal Chemistry*", *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 351-818.
- (2) P. W. Jolly, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, 671.
- (3) (a) K. Raghavachari, J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12960. (b) M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13213. (c) *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Chichester, UK: Wiley, VCH, **1998**. (d) I. R. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5th Ed., **2000**.
- (4) (a) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651. (b) K. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823. (c) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, in *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis, Applications of Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Eds.: P. W. N. M. van Leeuwen, J. H. van Leth, K. Morokuma), Kluwer Academic Publishers, **1995**. (d) T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743. (e) D. G. Musaev, K. Morokuma, In *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCV (Eds.: S. A. Rice, I. Prigogine), John Wiley & Sons, New York, **1996**, 61. (f) G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd) VCH, New York, **1996**, 63. (g) T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd) VCH, New York, **1996**, 145. (h) W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. (i) M. Diedenhofen, T. M. Wagner, G. Frenking, in *Computational Organometallic Chemistry*, (Ed.: T. R. Cundari), Marcel Dekker, Basel, **2001**, 69. (j) K. Pierloot, in *Computational Organometallic Chemistry*, (Ed.: T. R. Cundari), Marcel Dekker, Basel, **2001**, 123. (k) T. Ziegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 642.
- (5) (a) I. Bytheway, G. B. Bacskay, N. S. Hush, *J. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 6023. (b) B. Delly, M. Wrinn, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5785. (c) M. A. Pietsch, M. Couty, M. B. Hall, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16315. (d) A. Ricca, C. W. Bauschlicher, *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 123. (e) M. C. Holthausen, C. Heinemann, H. H. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931. (f) T. V. Russo, R. L. Martin, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8023. (g) A. Rosa, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, G. te Velde, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5690. (h) A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Organometallics* **1996**, *15*, 105. (i) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svenson, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9546. (j) V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3636. (k) C. van Wüllen, *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 1985. (l) E. A. McCullough, E. Apra, J. Nichols, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2502. (m) M. N. Glukhotsev, R. D. Bach, C. J. Nagel, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 316. (n) J. L. C.

- Thomas, M. B. Hall, *Organometallics* **1997**, *16*, 2318. (o) S. Niu, M. B. Hall, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1360. (p) M. R. Bray, R. T. J. Deeth, V. J. Paget, P. D. Sheen, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 85. (q) R. K. Szilagy, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, *16*, 4807. (r) A. W. Ehlers, G. Frenking, E. J. Baerends, *Organometallics* **1997**, *16*, 4896. (s) W. Koch, R. H. Hertwig, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Chichester, UK: Wiley, VCH, **1998**, 689. (t) O. Gonzalez, V. Branchadell, K. Monyeyne, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1744. (u) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, in *Computational Thermochemistry* (Eds.: K. K. Irikura, D. J. Frurip), ACS Symposium Series 677, Washington DC, **1998**, 197. (v) T. Ziegler, in *Computational Thermochemistry* (Eds.: K. K. Irikura, D. J. Frurip), ACS Symposium Series 677, Washington DC, **1998**, 369. (w) A. Matveev, M. Staufer, M. Mayer, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 863. (x) A. J. Lupinetti, V. Jonas, W. Thiel, S. H. Strauss, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2583.
- (6) (a) R. V. Stanton, K. M. Merz, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 434. (b) E. Folga, T. K. Woo, T. Ziegler, in *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis* (Eds.: P. W. N. M. van Leeuwen, J. H. van Lethe, K. Morokuma), Kluwer Academic Publishers, **1995**, 115. (c) F. Bernardi, A. Bottoni, M. Calcinari, I. Rossi, M. A. Robb, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 310. (d) V. R. Jensen, K. Børve, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 947. (e) K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, in *Transition State Modeling for Catalysis* (Eds.: D. G. Truhlar, K. Morokuma) ACS Symposium Series 721, Washington, DC, **1999**, 151. (f) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353. (g) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 421. (h) M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439. (i) A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543. (j) R. A. Friesner, B. D. Dunietz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 351.
- (7) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- (8) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, **1982**.
- (9) (a) I. H. Hilliers, V. R. Saunders, *Chem. Comm.* **1969**, 1275. (b) J. Demuyck, A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 204.
- (10) (a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 104. (b) C. A. White, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *101*, 6593. (c) C. A. White, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 2620. (d) M. C. Strain, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *Science* **1996**, *271*, 51. (e) E. Schwegler, M. Challacombe, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9708. (f) C. Ochsenfeld, C. A. White, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1663. (g) C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 216.
- (11) (a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1924**, *46*, 618. (b) R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359.
- (12) (a) P. Pulay, S. Sæbø, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 914. (b) P. Pulay, S. Sæbø, *Theor. Chim. Acta* **1996**, *69*, 357. (c) M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5691. (d) M. S. Lee, P. E. Maslen, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3592.

- (13) (a) O. Vahtras, J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514. (b) M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 359, (c) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- (14) (a) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256. (b) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7041. (c) R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697. (d) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- (15) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, T. J. Lee, A. P. Rendell, J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5898.
- (16) (a) M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9986. (b) M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 661. (c) M. Schütz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3941. (d) M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8772.
- (17) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154.
- (18) (a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. A* **1964**, *136*, 864. (b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133. (c) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**. (d) W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- (19) (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040. (d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2092. (e) A. D. Becke, *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 63. (f) H. L. Schmider, A. D. Becke, *THEOCHEM* **2000**, 527, 51.
- (20) (a) K. Burke, J. P. Perdew, M. Levy, in *Modern Density Functional Theory. A Tool for Chemistry* (Eds.: J. M. Seminario, P. Politzer), Elsevier, Amsterdam, **1995**, 21. (b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800. (c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. (d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406E. (e) J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids* (Eds.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie-Verlag, Berlin, **1991**. (f) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244. (g) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (21) (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) M. Filatov, W. Thiel, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 847. (c) F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264. (d) Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890. (e) B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev.* **1999**, *59*, 7413. (f) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029. (g) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158. (h) A. T. B. Gilbert, P. M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 511.
- (22) (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372. (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554. (d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (23) (a) C. Tuma, A. D. Boese, N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3939. (b) A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1670. (c) A. D. Boese, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5497. (d) A. D. Boese, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.

- (24) (a) A. D. Becke, M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761. (b) V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 460. (c) E. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 419. (d) T. van Voorhis, G. E. Scuseria, *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 601. (e) M. Filatov, W. Thiel, *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 189 (g) E. Proynov, H. Chermette, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10013. (h) B. Wang, M. J. Stott, U. v. Barth, *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 1050.
- (25) (a) (e) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271. (b) M. Krauss, W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357. (c) P. A. Christiansen, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36*, 407. (d) P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563. (e) W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* **1988**, *19*, 139. (e) S. Huzinaga, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *234*, 51. (f) M. S. Gordon, T. R. Cundari, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 87.
- (26) (a) A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227. (b) U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 718. (c) M. Field, P. A. Bash, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700. (d) J. Aqvist, A. Warshel, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2523. (e) F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170. (f) T. K. Woo, L. Cavallo, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307. (g) G. Monard, K. M. Merz, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 904.
- (27) (a) T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573. (b) L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177. (c) L. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Fan, *Organometallics* **1998**, *17*, 3240. (d) D. G. Musaev, R. D. Froese, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 1850. (e) L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479. (f) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5701. (g) S. F. Vyboishchikov, D. G. Musaev, R. D. J. Froese, K. Morokuma, *Organometallics* **2001**, *20*, 309. (h) D. V. Khoroshun, D. G. Musaev, T. Vreven, K. Morokuma, *Organometallics* **2001**, *20*, 2007.
- (28) (a) F. Maseras, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *4*, 165. (b) F. Maseras, in *Computational Organometallic Chemistry*, (Eds.: T. R. Cundari), Marcel Dekker, Basel, **2001**, 159.
- (29) (a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283. (b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652. (c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119. (d) R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 158.
- (30) P.W. Jolly, G. Wilke, in *The Organic Chemistry of Nickel*. Vol. 2, Organic Synthesis. Academic Press, New York, **1975**, pp 133-212.
- (31) (a) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18. (b) R. Baker, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 487. (c) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1975**, *69*, 397.
- (32) (a) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 105. (b) G. Wilke, A. Eckerle, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH: Weinheim, Germany, **1996**, 358. (c) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *27*, 185.
- (33) H. B. W. Reed, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1931.

- (34) (a) G. Wilke, *Pure & Appl. Chem.* **1978**, *50*, 677. (b) G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 349.
- (35) (a) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *727*, 161. (b) Die katalytische Cyclodimerisierung erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen: 80 °C, Normaldruck und Nickel : Ligand-Verhältnis 1 : 1.
- (36) (a) Ein viertes Cyclodimere des 1,3-Butadiens, das 1-Methylen-2-Vinylcyclopentan (MVCP), wird in Gegenwart sekundärer Alkohole gebildet. Der Reaktionskanal für die Bildung dieses Produktes ist nicht Gegenstand der hier vorgestellten Untersuchungen. (b) J. Furukawa, J. Kiji, H. Konishi, K. Yamamoto, *Makromol. Chem.* **1973**, *174*, 65.
- (37) (a) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 569. (b) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 570. (c) J. Kluth, Dissertation, Universität Essen-Gesamthochschule, **1980**.
- (38) (a) B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 143. (b) Die katalytische Cyclodimerisierung erfolgte unter folgenden Reaktionsbedingungen: 40–80 °C, in flüssigem Butadien unter Druck.
- (39) G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1961**, *71*, 755.
- (40) M. M. Gugelchuk, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 330.
- (41) P. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 29.
- (42) (a) F. D. Mango, *Adv. Catal.* **1969**, *20*, 291. (b) F. D. Mango, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4813.
- (43) R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 63.
- (44) (a) P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 329. (b) J. M. Brown, B. T. Golding, M. J. Smith, *Chem. Commun.* **1971**, 1240. (c) B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1457. (d) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum, **1973**. (e) P. W. Jolly, R. Mynott, R. Salz, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C49.
- (45) (a) P. Heimbach, H. Hey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 528. (b) H. Buchholz, P. Heimbach, H. J. Hey, H. Selbeck, W. Wiese, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 129. (c) P. Heimbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 975.
- (46) (a) A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1878. (b) C. R. Graham, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7098.
- (47) P. Heimbach, R. Traunmüller, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1970**.
- (48) P. Heimbach, W. Brenner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 800.
- (49) P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 257.
- (50) B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 425.

- (51) B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 449.
- (52) G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 33.
- (53) (a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 581. (b) H. Dietrich, H. Schmidt, *Naturwiss.* **1965**, *52*, 301. (c) D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 397. (d) K. Jonas, P. Heimbach, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 949.
- (54) E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1712.
- (55) D. White, N. J. Coville, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 95.
- (56) (a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953. (b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- (57) (a) O. Gonzalez-Banco, V. Branchadell, *Organometallics* **1997**, *16*, 5556. (b) H. M. Senn, D. V. Deubel, P. E. Bloechl, A. Togni, G. Frenking, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *506*, 233.
- (58) (a) C. A. Jolly, F. Chan, D. S. Marynick, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 320. (b) B. Müller, J. Reinhold, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 363. (c) G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4391. (d) P. B. Dias, M. E. Minas de Piedade, J. A. Martinho Simoes, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 737. (e) S. T. Howard, J. P. Foreman, P. G. Edwards, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 60.
- (59) (a) TURBOMOLE - Program Package for ab initio Electronic Structure Calculation, R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe. (b) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104. (c) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *62*, 165.
- (60) (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376. (b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385. (c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nussiar, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (61) (a) A. H. J. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033. (b) P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377. (c) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560. (d) TURBOMOLE Basissatz-Bibliothek.
- (62) TINKER. Software Tools for Molecular Design, Version 3.6 **1998**, entwickelt von Prof. J. W. Ponder. Information zu TINKER können unter <http://dasher.wustl.edu/tinker> gefunden werden.
- (63) (a) Vollständiger MM3(96) Satz von Parametern. (b) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551. (c) J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8566. (d) J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8576. (e) N. L. Allinger, H. J. Geise, W. Pyckhout, L. A. Paquette, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1106. (f) N. L. Allinger, F. Li, L. Yan, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 848. (g) N. L. Allinger, F. Li, L. Yan, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 868.
- (64) A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- (65) J. Lukas, P. W. N. M. van Leeuwen, H. C. Volger, A. P. Kouwenhoven, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 153.

- (66) (a) J. W. Faller, M. E. Thomsen, M. J. Mattina, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2642. (b) K. Vrieze, in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Eds.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, **1975**, 441.
- (67) Die beiden NMR-spektroskopisch charakterisierten Stereoisomere des bis(η^3 -*anti*), Δ -*trans* Intermediates **7b**^{50,51} unterscheiden sich hinsichtlich der Enantiofläche der koordinierten *trans*-Doppelbindung. Abweichend vom Experiment wird das durch NMR bestimmte hauptsächliche Stereoisomer mit paralleler Ausrichtung der *trans*-Doppelbindung um 0.6 kcal mol⁻¹ (ΔG) instabiler berechnet im Vergleich zum geringer populierten Stereoisomer mit nicht-paralleler Anordnung der Doppelbindung.
- (68) (a) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17. (b) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- (69) (a) J. I. Seemann, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83. (b) J. I. Seemann, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 42.
- (70) (a) *Mechanisms in Inorganic Chemistry* (Eds.: F. Basolo, R. G. Pearson) G. Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, **1973**. (b) R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 197. (c) M. L. Tobe, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. I (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, **1987**, 81. (d) R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219.

10.2 EIGENE PUBLIKATIONEN ZUR THEORETISCH-MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNG KOMPLEXKATALYTISCHER REAKTIONSZYKLEN DES 1,3-BUTADIENS

I. Nickelkatalysierte stereoselektive Cyclooligomerisierung des 1,3-Butadiens

- [P1] S. Tobisch*, T. Ziegler
 "[Ni⁰L]-Catalyzed Cyclodimerization of 1,3-Butadiene: A Comprehensive Density Functional Investigation Based on the Generic [(C₄H₆)₂Ni⁰PH₃] Catalyst."
J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 4881.
- [P2] S. Tobisch*, T. Ziegler
 "[Ni⁰L]-Catalyzed Cyclodimerization of 1,3-Butadiene: A Density Functional Investigation of the Influence of Electronic and Steric Factors on the Regulation of the Selectivity."
J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 13290.
- [P3] S. Tobisch
 "[Ni⁰]-Catalyzed Cyclotrimerization of 1,3-Butadiene: A Comprehensive Density Functional Investigation on the Origin of the Selectivity."
Chem. Eur. J. **2003**, *9*, 1217.
- [P4] S. Tobisch
 "Structure-Reactivity Relationships in the Cyclooligomerization of 1,3-Butadiene Catalyzed by Zerovalent Nickel Complexes."
Advances in Organometallic Chemistry, Volume 49, **2003**, 167.

II. Allylnickel(II)-katalysierte stereospezifische Polymerisation des 1,3-Butadiens

- [P5] S. Tobisch*, H. Boegel, R. Taube
 "Mechanistic Studies of the 1,4-Cis Polymerization of Butadiene According to the π -Allyl-Insertion Mechanism. 1. Density Functional Study of the C—C Bond Formation Reaction in Cationic (η^3 -Allyl)(η^2/η^4 -butadiene)nickel(II) Complexes [Ni(C₃H₅)(C₄H₆)]⁺ and [Ni(C₃H₅)(C₄H₆)(C₂H₄)]⁺"
Organometallics **1996**, *15*, 3563.
- [P6] S. Tobisch*, H. Boegel, R. Taube
 "Mechanistic Studies of the 1,4-Polymerization of Butadiene According to the π -Allyl-Insertion Mechanism. 2. Density Functional Study of the C—C Bond Formation Reaction in Cationic (η^3 -Crotlyl)(η^2/η^4 -butadiene)nickel(II) Complexes [Ni(C₄H₇)(C₄H₆)]⁺, [Ni(C₄H₇)(C₄H₆)L]⁺ (L = PH₃, C₂H₄) and [Ni(C₄H₇)(C₄H₆)X] (X⁻ = I⁻)"
Organometallics **1998**, *17*, 1177.
- [P7] S. Tobisch*, R. Taube
 "Mechanistic Studies of the 1,4-Polymerization of Butadiene According to the π -Allyl-Insertion Mechanism. 3. Density Functional Study of the C—C Bond Formation Reaction in Cationic 'ligandfree' (η^3, η^2 -Heptadienyl)(η^2/η^4 -butadiene)nickel(II) Complexes"
Organometallics **1999**, *18*, 5204.

- [P8] S. Tobisch*, R. Taube
"A Density Functional (DFT) Study of the Anti—Syn Isomerization of the Butenyl Group in Cationic and Neutral (butenyl)(butadiene)(monoligand)nickel(II) Complexes"
Organometallics **1999**, *18*, 3045.
- [P9] S. Tobisch*, R. Taube
"Reaction Mechanism and Structure-Reactivity Relationships in the Stereospecific 1,4-Polymerization of Butadiene Catalyzed by Neutral Dimeric Allylnickel(II) Halides [Ni(C₃H₅)X]₂ (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻): A Comprehensive Density Functional Theory Study"
Chem. Eur. J. **2001**, *7*, 3681.
- [P10] S. Tobisch
"Theoretical Investigation of the Mechanism of Cis—Trans Regulation for the Allylnickel(II)-Catalyzed 1,4 Polymerization of Butadiene"
Acc. Chem. Res. **2002**, *35*, 96.
- [P11] S. Tobisch
"The Nature of the Monomer Insertion Step in the Allylnickel(II)-Catalyzed 1,4-Polymerization of 1,3-Butadiene: σ -Allyl-Insertion Mechanism versus π -Allyl-Insertion Mechanism."
Chem. Eur. J. **2002**, *8*, 4756.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Habilitationsschrift selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht benutzt, und die in den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Diese Habilitationsschrift wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule zur Begutachtung eingereicht.

Halle (Saale), November 2002

Dr. S. Tobisch