

Alexander C. Filippou
Sven Schneider

Metallorganische Chemie des Chroms in ungewöhnlichen Oxidationsstufen und Koordinationsgeometrien

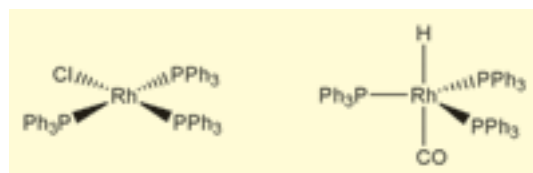
Modellverbindungen für Heterogenkatalysatoren
der Olefin-Polymerisation

Organometallverbindungen bestehen aus Molekülen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen und bilden die Schnittstelle zwischen Anorganischer und Organischer Chemie. Für die Stabilisierung solcher Verbindungen sind in der Regel Liganden notwendig, welche um das Metallzentrum in wohl definierter räumlicher Anordnung eine Ligandenhülle (Ligandensphäre) aufbauen. Durch geeignete Wahl des Metalls und der Liganden kann die Reaktivität von Organometallverbindungen gezielt auf vielfältige Weise beeinflusst werden. Diese Vielfalt und die Strukturvariabilität bilden die Grundlage für die vielseitigen Anwendungen von Organometallverbindungen in der organischen Synthese, der Katalyse und den Materialwissenschaften. Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit der Synthese, der analytischen und spektroskopischen Charakterisierung und den Reaktionen von metallorganischen Verbindungen. Im Mittelpunkt stehen dabei die Darstellung neuer Verbindungsklassen, die Bestimmung von Struktur/Wirkungsbeziehungen und deren Verständnis mit Hilfe bindungstheoretischer Ansätze der Quantenchemie. Diese Untersuchungen zielen

auf die Entdeckung neuer Reaktionen und die Erschließung neuer Anwendungsgebiete für Organometallverbindungen.

Organometallverbindungen finden breite Anwendung in der Katalyse. Die Wirkung eines Katalysators lässt sich am Beispiel der metall-katalysierten Polymerisation von α -Olefinen, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{R}$, zu Polyolefinen veranschaulichen (Abb. 1). [1, 2, 3] Aus einer Katalysatorvorstufe wird die katalytisch aktive Spezies A erzeugt. Hierbei handelt es sich um eine elektronisch ungesättigte, in äußerst niedriger Konzentration vorliegende, sehr reaktive und nicht isolierbare metallorganische Verbindung ($\text{R} = \text{H}$: Metallhydrid; $\text{R} = \text{Alkylrest}$: Metallalkyl), welche über eine freie Koordinationsstelle zur Anbindung des α -Olefins verfügt. So kommt es in Anwesenheit des Substrats zur raschen Bildung eines Olefin-Komplexes (B) (Präkoordination, Schritt a), der nach schnellem Einschub des Olefins in die M-R-Bindung, eine mit A verwandte Metallalkyl-Spezies erzeugt (C) (Insertion, Schritt b), welche wie A Olefin binden und einschieben kann. Durch mehrfache Wiederholung dieser zwei Reaktionsschritte wächst am Metall eine Polymerkette (D) (Kettenfortpflanzung, Schritt c), welche z. B. nach β -Hydrid-Eliminierung vom Metall unter Bildung des Polymers abgelöst wird (Kettenabbruch, Schritt d). Hierbei wird der Katalysator

Abb. 2
Homogenkatalysator für die Hydrierung von Olefinen nach Wilkinson (links) und die Hydroformylierung von Olefinen (rechts).



zurückgebildet und damit der Katalysezyklus geschlossen. Auf diesem Wege setzt der Katalysator Millionen von Olefin-Molekülen zum Polymer um, ohne dass er selbst verbraucht wird. Generell unterscheidet man zwischen Homogen- und Heterogenkatalysatoren.

Bei den homogenkatalysierten Reaktionen befindet sich der Katalysator und das Substrat/Produkt in einer Pha-

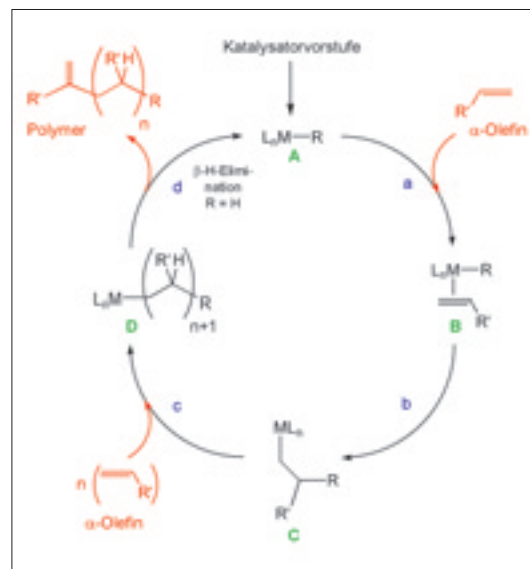


Abb. 1

Katalysezyklus für die metallkatalysierte Polymerisation von α -Olefinen nach dem Cossee-Arlman Mechanismus mit β -Hydrid-Eliminierung als Kettenabbruch ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$; $\text{L}_n = \text{Ligandensphäre bestehend aus } n \text{ Liganden}$; $\text{R} = \text{H}$, *Organylrest*).

se. Diese besteht in der Regel aus einem organischen Lösungsmittel, worin die metallorganische Verbindung aufgrund ihrer organischen Ligandenhülle gut löslich ist. Klassische Beispiele hierfür sind die in Abb. 2 dargestellten Rhodium(I)-Komplexe, welche sehr effizient die Hydrierung [4] und Hydroformylierung [5] von Olefinen katalysieren. Durch die Einführung hydrophiler Gruppen in die Ligandensphäre lassen sich auch wasserlösliche Metallkatalysatoren gewinnen, die im umweltfreundlicheren Reaktionsmedium Wasser wirksam sind. [6] Der unübertreffliche Vorteil der metallorganischen Homogenkatalysatoren liegt in ihrem definierten molekularen Aufbau und der hohen Strukturvariabilität. Homogenkatalysatoren bieten zudem die Chance, die einzelnen Reaktionsschritte in Katalysezyklen aufzuklären, und auf die selektive und schnelle Bildung eines Zielproduktes hin zu optimieren (Abb. 1). Dies geschieht durch Variation der Oxidationsstufe, der elektronischen Konfiguration, der Koordinationszahl und der Koordinationsgeometrie des Metallzentrums M sowie der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden L . Auf diesem Weg sind eine Vielzahl maßgeschneiderter metallorganischer Homogenkatalysatoren entwickelt worden. [7]

Organometallic Chemistry

Organometallic chemistry is an interdisciplinary research field at the borderline between Inorganic and Organic Chemistry with broad applications in organic synthesis, catalysis and material sciences. The scope of organometallic compounds as homogeneous and heterogeneous catalysts is outlined and the chemistry of new chromium complexes in unusual oxidation states and coordination geometries bearing triamidoamine ligands is presented, which may serve as model compounds for the industrially used oxide-supported chromium catalysts for α -olefin polymerization.

Bei den heterogenkatalysierten Reaktionen befinden sich der Katalysator und die Reaktionspartner in unterschiedlichen Phasen. Zu den Vorteilen der Heterogenkatalysatoren gehören a) die leichte Abtrennung des in der Regel auf einer festen Oberfläche fixierten Katalysators vom Substrat/Produkt (Katalysatorrückführung), b) die höhere thermische Beständigkeit der Katalysatoren, und c) die längere Katalysatorstandzeit. Daher wird die Industrielandschaft von der Heterogenkatalyse dominiert. So werden 85% aller bekannten katalytischen Prozesse einschließlich der Mineralölveredelung heterogenkatalytisch geführt. [8] Zu den auffälligsten Nachteilen der Heterogenkatalysatoren gehören die oft unüberwindbaren Schwierigkeiten bei der Aufklärung der elementaren Reaktions-schritte, die eine gezielte, nicht empirische Variation der Aktivität und Selektivität des Katalysators verhindert. [9] Ein klassisches Beispiel hierfür stellt die oft als Fischer-Tropsch Synthese zitierte katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid dar, deren Mechanismus trotz intensiver Studien noch immer nicht aufgeklärt ist. [10] Einen Ansatz zum Verständnis bietet das Studium metallzentrierter C-C-Verknüpfungsreaktionen von Kohlenmonoxid und verwandten so genannten C_1 -Bausteinen mit Hilfe wohldefinierter metallorganischer Modellverbindungen. [11] Weitere eindrucksvolle Beispiele für Heterogenkatalysatoren sind die von Union-Carbide und Phillips entwickelten Katalysatoren zur Ethylen-Polymerisation. Der Union-Carbide-Katalysator entsteht bei der Chemisorption der Sandwichverbindung Chromocen $[Cr(C_5H_5)_2]$ an Kieselgel. [12] Nach Einwirkung des Ethylens entsteht auf bisher unbekanntem Weg *in situ* eine oberflächengebundene, hochaktive Spezies, für welche man auf der Basis von Untersuchungen an löslichen cyclopentadienylhaltigen Modell-Verbindungen des dreiwertigen Chroms (E, F), die Struktur G vorschlägt (Abb. 3). [13] Der Phillips-Katalysator entsteht durch Imprägnierung von Kieselgel mit einer Chrom-Verbindung (z. B. CrO_3 , Cr^{III} -Salze), gefolgt von einer Kalzinierung unter Sauerstoff.

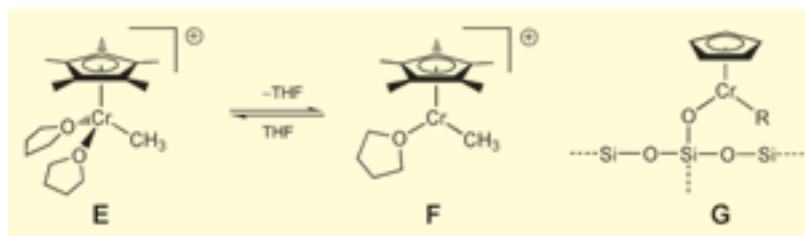


Abb. 3
Cyclopentadienylhaltige Modellverbindungen des Chroms (E: Katalysatorvorstufe; F: Katalysator) für die Ethylen-Polymerisation in homogener Phase. G: Postulierte Struktur des Union-Carbide Heterogenkatalysators der Ethylen-Polymerisation.

[14] Hieraus resultieren oberflächenfixierte Cr^{VI} -Spezies (Abb. 4), welche beim Kontakt mit Ethylen reduziert werden und auf unbekanntem Weg die katalytisch äußerst wirksamen Chrom-Zentren generieren. Weltweit werden ein Drittel der Menge an unverzweigtem Polyethylen (HDPE) nach dem Phillips-Prozess produziert. Dennoch bleibt die Struktur und der Valenzzustand der katalytisch aktiven Chrom-Zentren bis heute unbekannt. Zur Strukturaufklärung liefern Reaktivitätsuntersuchungen von löslichen Organochrom-Verbindungen in den für die Katalyse relevanten Oxidati-

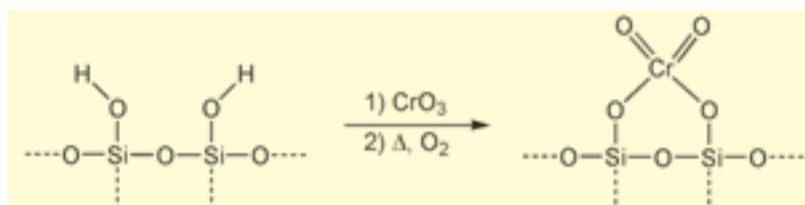


Abb. 4
Postulierte Struktur der oberflächenfixierten $Cr(VI)$ -Spezies beim Phillips-Prozess.

onsstufen II–IV einen entscheidenden Beitrag. [15] Diese Verbindungen zeichnen sich wie viele Organometallverbindungen durch Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit aus. Deswegen ist für ihre Synthese, Isolierung und Charakterisierung der Einsatz aufwendiger Experimentalmethoden (Schlenkrohr-Technik, Vakuumtechnik) unter Schutzgasatmosphäre in geschlossenen Glasapparaturen oder in Handschuhboxen notwendig (Abb. 5). Zur Modellierung der oxidischen Ligandenhülle des Phillips-Katalysators setzen wir die Triamidoliganden $[RN_3N]^{3-} = [(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$



Abb. 5
Schlenkrohr-Technik (links) und Handschuhbox (rechts) zum Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen unter Sauerstoff- und Wasserausschluss.

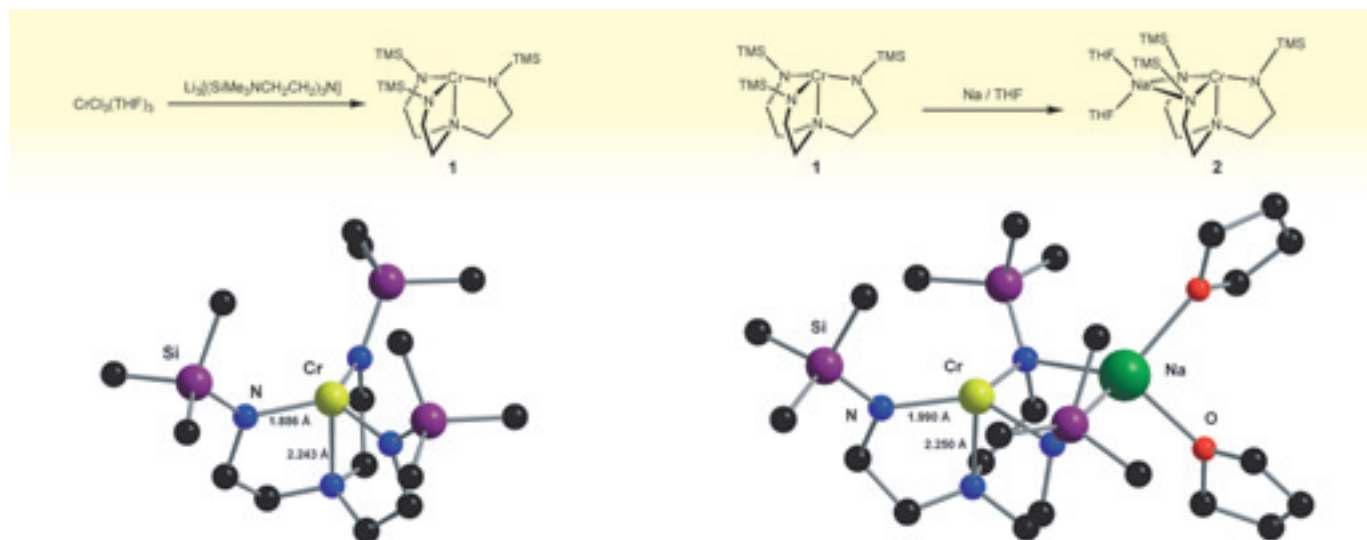


Abb. 6 (links)
Synthese und Molekülstruktur von 1 (TMS = SiMe₃).

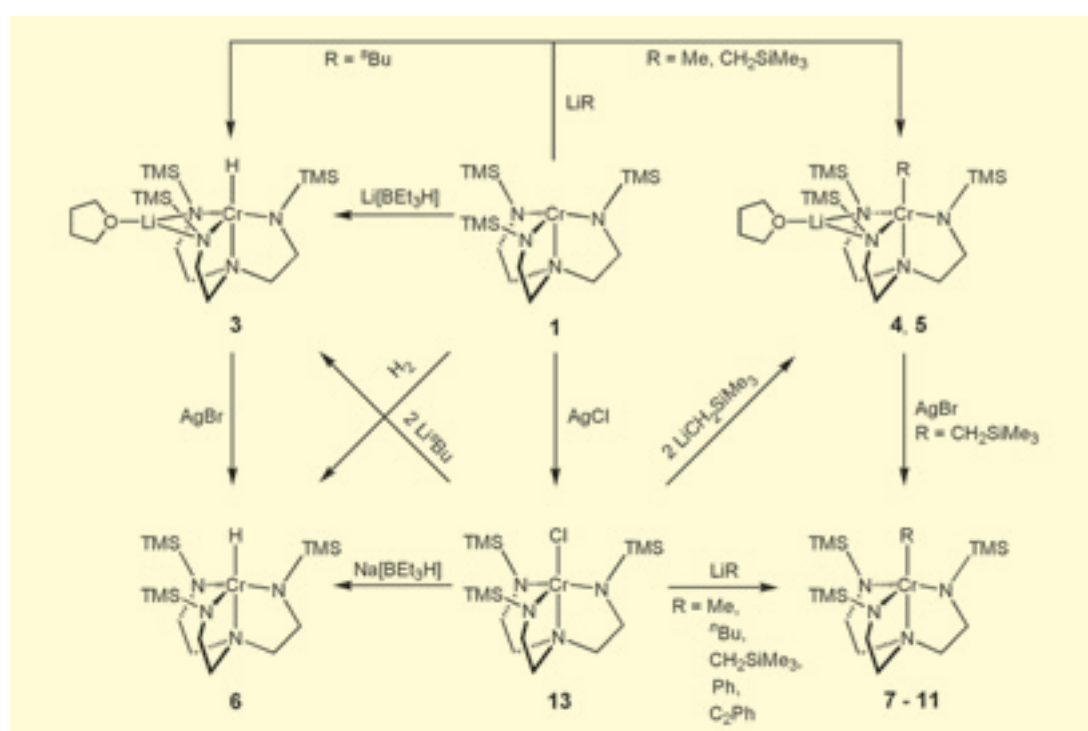
Abb. 7 (rechts)
Synthese und Molekülstruktur des Amidochromats(II) 2.

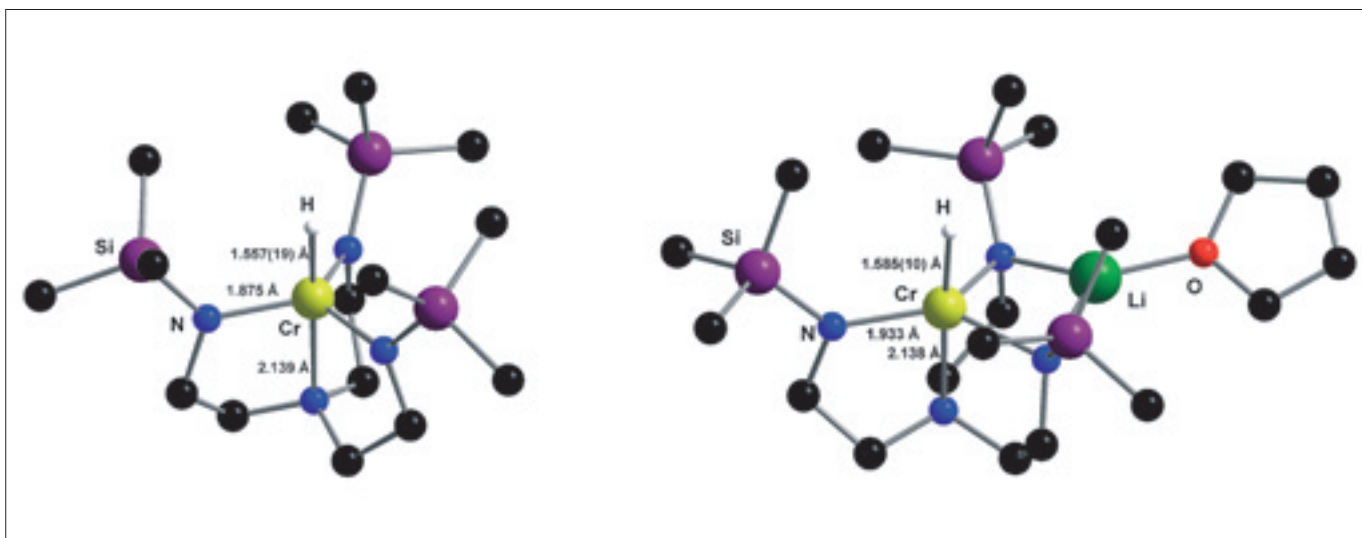
ein (R = Organylrest). Hierbei handelt es sich um trianionische, tripodale Liganden, die Metallzentren in ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien stabilisieren können. Ein Beispiel hierfür ist die aus CrCl₃(THF)₃ zugängliche, sehr luftempfindliche, destillierbare Verbindung [Cr(N₃N)] (1), welche den ersten trigonal-monopyramidalen Chrom(III)-Komplex darstellt (Abb. 6). [15] Im Gegensatz dazu sind die meisten Chrom(III)-verbindungen oktaedrisch koordiniert. Die Verbindung 1 ist gleichzeitig ein ausgezeichnetes Edukt für den Aufbau einer neuen Klasse von Chrom(II–IV)-Komplexen mit trigonalen Koordinationsgeometrien. Die vielfältige Reaktivität von 1 lässt sich exemplarisch durch ihre Redoxreaktionen und nukleophilen Additionsreaktionen aufzeigen. So gelingt durch Reduktion von 1 mit Natrium die Synthese des Amidochromats(II) 2 (Abb. 7). Die verlängerten Cr–N-Bindungen im Kristall weisen auf einen stark reduzierten π -Bindungsanteil hin. Die daraus folgende hohe Basizität der Amidstickstoffatome kommt in der Bildung eines Kontaktionenpaares mit dem Gegenkation Na⁺ in

Lösung (¹H-NMR-Spektroskopie) und im Kristall (Einkristalldiffraktometrie) zum Ausdruck.

Die selektive Addition von R⁻ (R = H, Me, CH₂SiMe₃) an der freien Koordinationsstelle von 1 gelingt mit Li[BEt₃H] oder Lithiumalkylen und führt zu den trigonal-bipyramidalen Organylchromaten(III) [Li(THF)Cr(N₃N)R] (3: R = H, 4: R = Me, 5: R = CH₂SiMe₃) (Abb. 8). Bei der Reaktion von 1 mit Li^tBu wird dagegen nur das β -H-Eliminierungsprodukt 3 erhalten. Diese Umsetzung legt die Vermutung nahe, dass das Produkt der nukleophilen Addition [Li(THF)Cr(N₃N)^tBu] rasch unter Olefineliminierung zu 3 zerfällt. Bei den Komplexen 3–5 wirkt sich der erniedrigte π -Bindungsanteil der Cr–N_{Amido}-Bindungen ebenfalls strukturell in einer Assoziation zu Kontaktionenpaaren aus (Abb. 9, rechts). Die hohe Oxidationstendenz der Komplexe 3–5 kann man wiederum ausnutzen, um erstmalig zu trigonal-bipyramidalen Hydrido- und Organylkomplexen des vierwertigen Chroms zu gelangen. So führt die Oxidation von 3 und 5 mit AgBr jeweils zum Hydrido-Komplex [Cr(N₃N)H] (6)

Abb. 8
Komplexe 1 und 13 als Edukte zum Aufbau trigonal-bipyramidaler Organylchrom(III)- und Organylchrom(IV)-Verbindungen.





und zum Cr^{IV}-Neosylkomplex [Cr(N₃N)CH₂SiMe₃] (9) (Abb. 8). Ungewöhnlich ist hierbei die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie der Komplexe 6 und 9. (Abb. 9) Damit unterscheiden sich diese Verbindungen von den meist tetraedrischen Chrom(IV)komplexen. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion von 3 (formal Cr^{III}) zu 6 (formal Cr^{IV}) aufgrund der Verstärkung der Cr-N_{amid} π-Bindungen weniger einer Oxidation des Zentralmetalls als vielmehr der Amidfunktionen gleichkommt, und untermauern die Fähigkeit von Triamidoamin-Liganden, ihre elektronischen Eigenschaften entsprechend dem Bedarf des Metallzentrums stark zu verändern.

Die Verbindung 1 reagiert trotz ihres elektronisch ungesättigten Charakters (15e-Komplex) mit relativ milden Oxidationsmitteln zu den trigonal-bipyramidalen Chrom(IV)halogeniden und -pseudohalogeniden [Cr(N₃N)X] (12: R = F, 13: R = Cl, 14: R = Br, 15: R = I, 16: R = CN) (Abb. 10). [15] Besonders eindrucksvoll zeigt sich die Oxidationstendenz von 1 an der Reaktion mit H₂ zum Chrom(IV)-Hydridokomplex 6 (Abb. 9). Der Chlorokomplex 13 (Abb. 10, unten) eignet sich hervorragend als Quelle für Chrom(IV)organyle. So führen die Salzmetathesen mit Li[BET₃H] oder Lithiumorganyle zu den Komplexen [Cr(N₃N)R] (6: R = H, 7: R = CH₃, 8: R = ⁿBu, 9: R = CH₂SiMe₃, 10: R = Ph, 11: R = C...C-Ph) (Abb. 8). [16] Lediglich bei der Verwendung sperriger Lithiumalkyle (LiCH₂SiMe₃, Li^sBu) wird zunehmend Reduktion auf Kosten der Substitution beobachtet. Der Hydridokomplex 6 ist im Gegensatz zu 3 inert gegenüber Sauerstoff. Darin kommt die vergleichbare hohe Oxidationsbeständigkeit der Chrom(IV)verbindungen 6–16 zum Ausdruck. Erstaunlich ist ferner, dass der *n*-Butylkomplex 8 thermisch sehr beständig ist und im Unterschied zu den Organochrom(III)-Verbindungen keinerlei Tendenz zur β-H-Eliminierung zeigt. Schließlich sind die Chrom(IV)-Organyle 6–11 inert gegenüber Nucleophilen. So wird beispielsweise keine Ethyleninsertion in die Cr-H-Bindung von 6 beobachtet. Die Modellierung dieser Reaktion mit quantenchemischen Methoden zeigt, dass lediglich die sterische Abschirmung durch den Chelatliganden die Anbindung des Olefins am Metallzentrum erschwert, während die sich anschließende Insertion des Olefins in die Cr-H-Bindung über eine sehr kleine energetische Barriere abläuft.

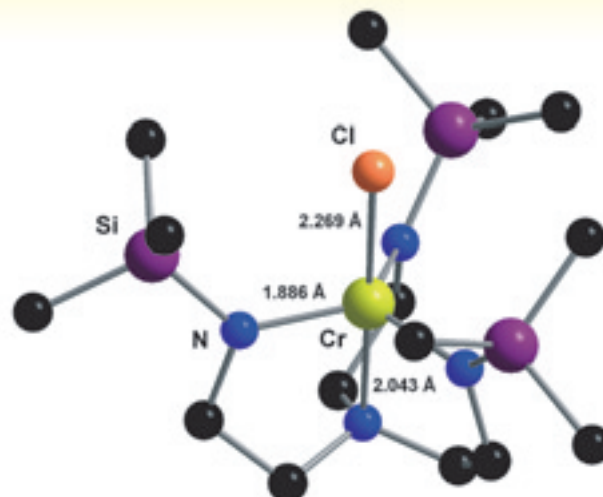
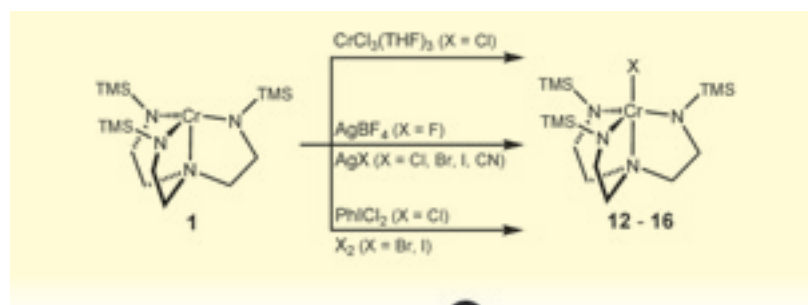
Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Triamidoaminliganden den Zugang zu neuen Klassen von trigonal-bipyramidalen Chrom(III)- und Chrom(IV)hydriden und -organyle eröffnen, deren Cr-H- und Cr-C-Bindungen thermodynamisch erstaunlich beständig sind. Diese Liganden können über die Substituenten an den Amidstickstoffatomen die stereoelektronische Situation am Metallzentrum stark verändern. Durch »ligand tuning« sollten damit Metall-Ligand-Kombinationen variabler Reaktivität bei der chromkatalysierten Olefin-Polymerisation geschaffen werden können.

Literatur

- [1] Ziegler-Natta Katalysatoren in der Olefinpolymerisation: a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* 1964, 76, 545. b) G. Natta, *Angew. Chem.* 1964, 76, 553.
 [2] Metallocenkatalysatoren in der Olefinpolymerisation: H.-H. Brintzinger / D. Fischer / R. Mülhaupt / B. Rieger / R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255.

Abb. 9
Molekülstrukturen von [Li(THF)Cr(N₃N)H] (3) (rechts) und [Cr(N₃N)H] (6) (links).

Abb. 10
Synthese und Molekülstruktur von 13.





Alexander Constantin Filippou

Prof. Dr. Alexander Constantin Filippou

Jg. 1958. Chemie-Studium, TU München (1976–1982); Promotion, E. O. Fischer, TU München (1982–1984), Habilitation, TU München (1985–1992), Forschungsaufenthalt am Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford (1992); Seit 1993 Professor für Anorganische und Allgemeine Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin.

Forschungsgebiete: *Metallorganische Chemie*: Metallzentrierte C-C Kupplungsreaktionen, Carben-Komplexe, Carbin-Komplexe, Nitrido-Komplexe. *Koordinationschemie*: Triamidoamin-Liganden, Koordinationschemie elektronenreicher Alkine und Aromaten. *Chemie der Hauptgruppenelemente*: Molekülchemie des Siliziums, Germaniums, Zinns und Indiums in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, Energiereiche Moleküle, Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen (Germolin- und Stannylin-Komplexe). *Quantenchemie*: *ab initio* und DFT Studien der Struktur, Bindung und Reaktivität von Übergangsmetall-Komplexen.



Sven Schneider

Dr. Sven Schneider

Jg. 1972. Chemie-Studium, TU Darmstadt (1993–1999) und University of Bristol (1995–1996); Diplomarbeit, Prof. H.-F. Klein, TU Darmstadt (1999); Dr.-Anton-Keller Preis der TU Darmstadt (1999); Promotion, Prof. A. C. Filippou, Humboldt-Universität (1999–2003). Seit 1999 wiss. Mitarbeiter im AK Filippou an der Humboldt-Universität zu Berlin.

Kontakt

Humboldt-Universität zu Berlin
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Str. 2
D-12489 Berlin-Adlershof
Tel.: +49-30-2093-7440
Fax: +49-30-2093-6939
E-Mail: svensch@chemie.hu-berlin.de

Kontakt

Humboldt-Universität zu Berlin
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Str. 2
D-12489 Berlin-Adlershof
Tel.: +49-30-2093-7385
Fax: +49-30-2093-6939
E-Mail: filippou@chemie.hu-berlin.de
<http://io.chemie.hu-berlin.de>

Weitere Mitglieder der Arbeitsgruppe

Dipl. Chem. Ragnar Steck;
Dipl. Chem. Bernd Müller;
Dipl. Chem. Torsten Rosenauer; Dipl. Chem. Marco Abendroth; Dipl. Chem. Holger Rohde; Dipl. Chem. Gregor Schnakenburg; cand. chem. Nils Weidemann; I. Hinz.

[3] Nicht Metallocen-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation: *G. J. P. Britovsek / V. C. Gibson / D. F. Wass*, *Angew. Chem.* 1999, 111, 448.

[4] a) *J. A. Osborn / F. H. Jardine / J. F. Young / G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A.* 1966, 1711. b) *B. R. James*, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, 1973. c) *W. S. Knowles*, *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 106.

[5] a) *P. Pino / F. Piacenti / M. Bianchi*, »Reactions of Carbon Monoxide and Hydrogen with Olefinic Substrates: The Hydroformylation Reaction«, in *I. Wender / P. Pino* (Eds.), *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1977. b) *F. Agbosson / J.-F. Carpentier / A. Mortreux*, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2485.

[6] a) *W. A. Herrmann / C. W. Kohlpaintner*, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1588. b) *C. W. Kohlpaintner / R. W. Fischer / B. Cornils*, *Applied Catalysis A* 2001, 221, 219.

[7] *G. W. Parshall / S. D. Ittel*, *Homogeneous Catalysis*, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1992.

[8] *G. W. Parshall / R. E. Putscher*, *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 189.

[9] *B. C. Gates*, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1991.

[10] a) *E. L. Muetterties / J. Stein*, *Chem. Rev.* 1979, 79, 479. b) *C. Masters*, *Adv. Organomet. Chem.* 1979, 17, 61. c) *C. K. Rofer-De Poorter*, *Chem. Rev.* 1981, 81, 447. d) *A. T. Bell*, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1981, 23, 203. e) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* 1982, 94, 118.

[11] a) *A. C. Filippou*, »Metallzentrierte C-C-Kupplungsreaktionen von C₁-Liganden«, 45 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, Verband der Chemischen Industrie (Hrsg.), 1995, 209. b) *A. C. Filippou*, »Metal-centered Coupling Reactions of C₁-Ligands analogous to Carbon Monoxide«, *Organic Synthesis via Organometallics*, *G. Helmchen / J. Dibo / D. Flubacher / B. Wiese* (Eds.), Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft 1997, 97.

[12] a) *F. J. Karol / G. L. Karapinka / C. Wu / A. W. Dow / R. N. Johnson / W. L. Carrick*, *J. Polym. Sci. Part A-1* 1972, 10, 2621. b) *G. L. Karapinka*, U.S. Patent 3709853, 1973.

[13] a) *K. H. Theopold*, *CHEMTECH* 1997, 27, 26. b) *K. H. Theopold*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 15.

[14] a) *J. P. Hogan / R. L. Banks*, U.S. Patent 2825721, 1958. b) *J. P. Hogan*, *J. Polym. Sci. Part A-1* 1970, 8, 2637. c) *M. P. McDaniel*, *Adv. Catalysis* 1985, 33, 47.

[15] a) *S. Schneider / A. C. Filippou*, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4674. b) *A. C. Filippou / S. Schneider / B. Ziemer*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 2928.

[16] *S. Schneider / A. C. Filippou*, XXth International Conference on Organometallic Chemistry, Corfu, Greece, 2002, P 206.