

Liganden-Einfluß auf die Aktivität und Spezifität löslicher Übergangsmetall-Katalysatoren

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Herrn Professor G. V. Schulz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion eines kovalent σ -gebundenen Liganden (Alkylgruppe, Wasserstoff) mit einem koordinativ am Übergangsmetall gebundenen Molekül (Olefin, CO) ist der wesentliche Bestandteil vieler katalytischer Prozesse. Die Beeinflussung dieser Reaktion durch die übrigen Liganden im Komplex wird in diesem Aufsatz diskutiert. Einwirkungsmöglichkeiten der Liganden, z. B. elektronische Einflüsse über das σ - und π -Elektronensystem des Komplexes sowie sterische Effekte, werden zunächst getrennt erläutert und dann durch Beispiele illustriert.

1. Einleitung

Im englischen Sprachgebrauch verwendet man den prägnanten Ausdruck „catalyst tailoring“ für die Vorgänge und Bemühungen, deren bisherige Erfolge und weitere Aussichten hier behandelt werden sollen. Da wir uns aber wohl kaum für „maßgeschneiderte Katalysatoren“ erwärmen können, müssen wir bei der im Titel gegebenen, etwas längeren Umschreibung bleiben.

Worum geht es? In den letzten Dekaden haben lösliche Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren für die verschiedensten Reaktionen enorm an Bedeutung gewonnen. An den Anfang dieser Entwicklung darf man wohl die 1938 von O. Roelen^[1] entdeckte Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxid und Wasserstoff zu Aldehyden („Oxo-Prozess“ oder Hydroformylierung) stellen, welche sich an einem löslichen Kobalt-Carbonyl-Komplex abspielt. Viele Reaktionen wurden danach entdeckt; einige der wichtigsten seien als Beispiele genannt: Die Oxidation von Äthylen zu Acetaldehyd am Palladium-Komplex („Wacker-Prozess“)^[2], die spezifische Hydrierung von Doppelbindungen an einer ganzen Reihe von Übergangsmetall-Verbindungen^[3], die Hydroformylierung an Rhodium-Komplexen^[4], die Cyclooligomerisation von Acetylen^[5] und konjugierten Di-

olefinen^[6] an Nickel, die Polymerisation^[7] und Oligomerisation^[8] von Olefinen an löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Zunächst waren es meist definierte Komplex-Individuen, die die Katalyse vollbrachten, z. B. Vaskas^[9] Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ als Hydrierungs-Katalysator, Wilkinsons^[4] $\text{RhH}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ bei der Hydroformylierung oder das System $\text{TiCl}_4/(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ für die Oligomerisation von Äthylen^[8]. Zwei parallel sich ebenfalls recht schnell entwickelnde Arbeitsgebiete der Chemie brachten die homogene Katalyse jedoch in eine neue und höchst interessante Richtung. Auf der einen Seite hat die präparative Komplexchemie sich vermehrt der Übergangsmetalle angenommen und viele neue Verbin-

[1] O. Roelen, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

[2] J. Smith, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier u. A. Sabel, Angew. Chem. 74, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 (1962).

[3] J. E. Lyons u. L. E. Rennick, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, 2 (1970).

[4] D. Evans, J. A. Osborn u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.

[5] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[6] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[7] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Advan. Polymer Sci. 6, 421 (1969), und dort zit. Lit.

[8] H. Bestian u. K. Clauss, Angew. Chem. 75, 1068 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 704 (1963).

[9] L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).

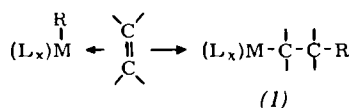
[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S. A.
CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstraße 36

dungen hervorgebracht (*Wilkinson, Chatt, E. O. Fischer*, um nur einige Schulen zu nennen), andererseits haben wichtige Fortschritte der theoretischen anorganischen Chemie (insbesondere die Ligandenfeld-Theorie) das Denken der Katalyse-Chemiker beeinflusst. So kam es, daß man der Bedeutung und Wirkung der Liganden am Übergangsmetall-Komplex mehr Beachtung widmete. Man begann, durch systematische Änderung der Liganden eines als Katalysator erkannten Komplexes sowohl die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion als auch das Endprodukt gezielt zu beeinflussen, und versuchte zu verstehen, welche physikalischen Größen (z. B. Elektronendichte am Metall, Orbitalenergien, sterische Behinderung) dabei betroffen werden.

Offensichtlich stehen wir noch sehr am Anfang dieser Entwicklung, und ebenso sicher ist man noch weit davon entfernt, für einen bestimmten Zweck (etwa für die Addition von molekularem Stickstoff an Olefine) einen homogenen Katalysator zu präkonzipieren. Genaue Kenntnisse der kinetischen und thermodynamischen Grundlagen aller Teilprozesse der katalytischen Reaktionen sind sicherlich eine unentbehrliche Vorbedingung für dieses Fernziel. Obwohl die Forschung vielerorts darauf ausgerichtet ist, diese Grundlagen zu erarbeiten^[10-13], ist das Vorgehen in der praktischen Katalyse doch heute immer noch mindestens semiempirisch. Trotzdem scheint es aber an der Zeit, das bisher Erreichte zu überblicken, nicht zuletzt, um das Augenmerk vermehrt auf diesen jungen Zweig der Katalyse-Chemie zu lenken, der sowohl für die wissenschaftliche als auch für die industrielle Forschung zukunftsreichend sein dürfte.

2. Einige Konzepte der homogenen Katalyse

In den meisten der bisher bekannten Fälle von homogener Katalyse an Übergangsmetall-Komplexen findet die katalytische Reaktion zwischen einem kovalent σ -gebundenen Liganden R (Alkylgruppe, Wasserstoff) und einem koordinativ am Metall M gebundenen Substratmolekül (Olefin, CO) statt, wobei das Substratmolekül in einer Vierzentren-Reaktion („concerted reaction“) zwischen Metall und R eingebaut wird. Die Formel (1) stellt dies für ein Olefin schematisch dar.



(L_x) steht dabei für die Gesamtheit der übrigen Liganden im Komplex. Anschließend kann sich derselbe Vorgang wiederholen (Polymerisation, siehe Abschnitte 4.2 und 4.3), oder aber der ursprüngliche Zustand des Katalysators wird durch Hydrogenolyse oder Homolyse wieder-

hergestellt (vgl. Abschnitt 4.1). Von entscheidender Wichtigkeit sind somit das Übergangsmetall selbst, die Stabilität der Bindungen M-R und M-Olefin sowie die Möglichkeit, diese Bindungen durch die übrigen Liganden L zu beeinflussen.

2.1. Das Übergangsmetall

Übergangsmetalle zeichnen sich bekanntlich dadurch aus, daß die $(n-1)d$ -Orbitale ähnliche Energien aufweisen wie die ns - und np -Orbitale der Valenzschale und als Folge davon an der Bindungsbildung teilnehmen. Die spezielle Symmetrie dieser d -Orbitale ist für einen besonderen Bindungstyp zwischen Übergangsmetall und Ligand verantwortlich, der bei den übrigen Metallen nicht vorkommt und der daher die Übergangsmetall-Chemie aus dem Rahmen der sonstigen Metall-Chemie heraushebt: die retrodative π -Bindung („back donation“). Aus Symmetriegründen können einige der fünf d -Orbitale nicht an den normalen σ -Bindungen zwischen Metall und Liganden teilnehmen. Bei einem oktaedrischen Komplex z. B. weisen d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ in die Richtungen der sechs Liganden, bei d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} aber liegen die „Schleifen“ größter Elektronendichte gerade zwischen diesen Richtungen. Diese Orbitale können jedoch mit leeren, antibindenden Orbitalen geeigneter Symmetrie überlappen, wie sie bei den wichtigsten koordinativ gebundenen Liganden der katalytisch wirksamen Übergangsmetall-Komplexe vorkommen, z. B. bei Olefinen und CO. Das bekannte Dewar-Chatt-Duncanson-Modell der Metall-Olefin-Bindung (Abb. 1) bringe dies in Erinnerung.

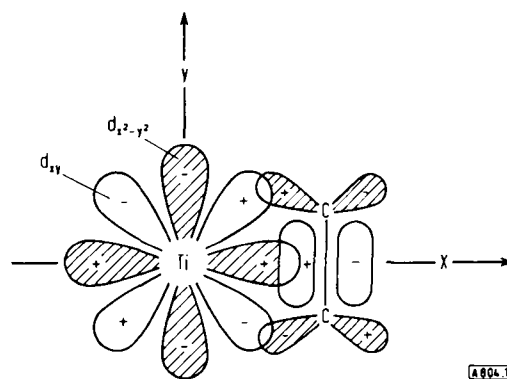


Abb. 1. Koordination eines Olefins (Äthylen) an ein Übergangsmetall (Titan); schematische Darstellung der relevanten Orbitale in der x - y -Ebene eines oktaedrischen Komplexes. Schraffiert: leere (Acceptor-) Orbitale.

Das mit zwei Elektronen besetzte, bindende π -Orbital des Olefins hat σ -Symmetrie^[*] in bezug auf die Bindungsachse Metall-Olefin. Es kann mit einem leeren $d\sigma$ -Orbital des Metalls überlappen; dadurch entsteht eine koordinative σ -Bindung. Das leere antibindende π^* -Orbital des Olefins hat in bezug auf die Bindungsachse π -Symmetrie^[*]. Ist das in derselben Ebene liegende $d\pi$ -

[*] Die σ -Symmetrie ist dadurch gekennzeichnet, daß die zugrunde liegenden Wellenfunktionen bei Drehung um 180° um die Bindungsachse ihr Vorzeichen beibehalten; bei π -Symmetrie hingegen findet ein einmaliger Vorzeichenwechsel statt.

[10] L. Vaska, *Accounts Chem. Res.* 1, 335 (1968), und dort zit. Lit.
[11] G. Yagupsky, C. K. Brown u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1392.

[12] P. B. Chock u. J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3511 (1966).

[13] W. Strohmeier, *Z. Naturforsch.* 23b, 1377, 1527 (1968); siehe auch *Structure and Bonding* 5, 96 (1968).

Orbital des Metalls besetzt, so entsteht zusätzlich eine π -Bindung. Metall und Olefin können also eine Art Doppelbindung miteinander eingehen. In der σ -Bindung geht Elektronendichte vom Olefin zum Metall über, durch die π -Bindung hingegen gelangt Elektronendichte vom Metall in das antibindende π^* -Orbital des Olefins. Durch beide Effekte wird die Doppelbindung des Olefins destabilisiert, der Abstand zwischen beiden Kohlenstoffatomen wird vergrößert, was gleichbedeutend ist mit einer Aktivierung des Moleküls. Die Relevanz zur Katalyse ist offensichtlich.

Ähnliches gilt für die Koordination eines CO-Moleküls an ein Metall: Ein einsames Elektronenpaar am Kohlenstoff sorgt hier für die σ -Bindung, während die retrodative π -Bindung mit einem antbindenden π^* -Orbital zustande kommt^[14]. Im Gegensatz zum Olefin liegen hier aber Metall, C und O auf der Bindungsachse.



Welches Metall für welche Katalyse am wirkungsvollsten ist, läßt sich wohl heute noch nicht generell voraussagen. Gewisse Tendenzen zeichnen sich aber ab. So ist z. B. bei der Polymerisations-Katalyse bekannt, daß Katalysatorsysteme, die Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems enthalten (besonders Co und Ni), im allgemeinen für konjugierte Diolefine günstig sind, daß sie aber nach bisherigen Kenntnissen weder Äthylen noch α -Olefine polymerisieren. Für diese Verbindungen haben sich hingegen die weiter links im Periodensystem stehenden Übergangsmetalle besonders bewährt (Ti, V, Cr).

Lösliche Komplexe von Rh, Ir, Ru und Co spielen eine besondere Rolle bei der homogenen Hydrierung von Olefinen^[3]; Co^[1] und Rh^[4] sind für die Hydroformylierung besonders gut geeignet, während für die Cyclooligomerisation von Butadien Nickel bisher der bevorzugte Katalysator ist^[6].

Einige Gründe für diese „Spezialisierung“ der Metall-Komplexe werden im folgenden zur Sprache kommen.

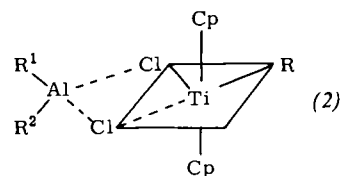
2.2. Stabilität der Bindung M–R

Die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung ist im allgemeinen wenig stabil. Viele organometallische Verbindungen der Übergangsmetalle können nur bei tiefer Temperatur hergestellt oder gar isoliert werden. Bereits in den fünfziger Jahren wurde aber erkannt, daß Liganden, die ein starkes Ligandenfeld um das Zentralatom aufbauen, Alkyl- und Aryl-Verbindungen der Übergangsmetalle zu stabilisieren vermögen. Unter Verwendung von tertiären Phosphanen als Liganden gelang es, stabile Komplexe der Art $(PR_3)_2Pt(CH_3)X$ (R = Alkyl oder Aryl; X = Halogen) bei Raumtemperatur zu iso-

lieren^[15]. Carbonyl- und π -Cyclopentadienyl-Liganden haben sich ebenfalls als stabilisierend bewährt^[16], und heute ist bereits eine ganze Reihe recht stabiler Organo-Übergangsmetall-Komplexe bekannt.

Eine allzu große Stabilität der Bindung $M-R$ ist nun aber offensichtlich gar nicht erwünscht für die katalytische Aktivität. Vielmehr muß sich die Bindung im Laufe der Reaktion leicht öffnen und, mit einem neuen R [vgl. (1)], wieder bilden. Sie muß also gerade das richtige Maß an Stabilität aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Liganden mit relativ geringem Unterschied in den Elektron-Donor-Acceptor-Eigenschaften eine empfindliche Feinabstimmung der Stabilität der $M-C$ -Bindung erreicht werden kann. Betrachten wir als Beispiel den löslichen Komplex (2)^[17,7],

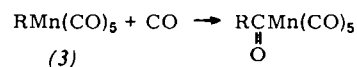


$Cp = \pi$ -Cyclopentadienyl, $R = \text{Alkyl}$, $R^1, R^2 = \text{Alkyl oder Cl}$

der sich aus Cp_2TiRCl und R^1R^2AlCl bildet und der die Polymerisation von Äthylen katalysiert. Hier konnte diese Feinabstimmung direkt messend verfolgt werden, da beim Öffnen der Bindung $Ti-R$ aus einem diamagnetischen $Ti(IV)$ -Komplex ein paramagnetischer $Ti(III)$ -Komplex entsteht (Messung der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Zeit, in Abwesenheit von Äthylen). Es zeigte sich, daß die Destabilisierung der Bindung $Ti-R$ zunimmt in der Serie $R^1, R^2 = Cl < R^1 = Cl, R^2 = CH_3 < R^1 = Cl, R^2 = C_2H_5 < R^1, R^2 = C_2H_5$. Je stärker die Donor-Eigenschaften der Liganden R^1 und R^2 , desto stärker die Destabilisierung der $Ti-G$ -Bindung.

Obwohl nicht immer in dieser einfachen Art direkt meßbar, ist das Prinzip, durch Variation der Liganden die Stabilität der Bindung $M-R$ zu beeinflussen, wohl generell anwendbar. Die Stabilität der Bindung $M-R$ hängt aber auch von R selber ab. So gilt für den erwähnten Titan-Komplex (2), bei konstant gehaltenen R^1 und R^2 , folgende Stabilitätsreihe für R ^[7]: $CH_3 > CH_2-CH_3 > CH_2-(CH_2)_n-CH_3$.

Bei der Carbonylierungsreaktion am Mangan-Komplex (3)^[18]



wurde derselbe Trend gefunden; es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von R abhängt, und zwar ist $M-R$ für $R = \text{Methyl}$ am stabilsten (reaktionsträgsten) und für $R = \text{Propyl}$ am instabilsten (größte Geschwindigkeit).

[14] Siehe z. B. F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1966, S. 728.

[15] J. Chatt u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1959, 705.

[16] T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

[17] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 650 (1967).

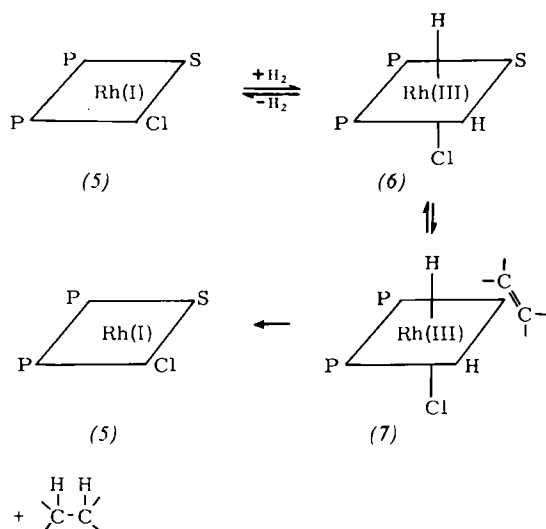
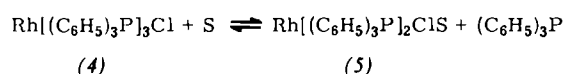
[18] F. Calderazzo u. F. A. Cotton, Proc. 7. Intern. Conf. Coordin. Chem. Stockholm 1962, S. 296.

2.3. Koordination des Substrates

Die Bedeutung der Koordination an das Übergangsmetall für den katalytischen Prozeß kam bereits im Zusammenhang mit Abbildung 1 zur Sprache: Die Energiebarriere für die Öffnung und Neubildung von Bindungen am Olefin wird erniedrigt.

Damit ein Olefin überhaupt koordiniert werden kann, muß offensichtlich Platz in der Koordinationssphäre des Metalls vorhanden sein. Bei dem Titan/Aluminium-Katalysator (2) wird die leere Koordinationsstelle durch Änderung der Symmetrie am Zentralatom bei der Komplexbildung mit dem Liganden Alkylaluminium bereitgestellt. Die Ausgangsstubstanz Cp_2TiRCl ist tetraedrisch; das Metall ist in dieser Symmetrie mit vier Liganden koordinativ gesättigt. Bei Annäherung des Alkylaluminiums (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) benötigt das Cl einen Platz in der Koordinationssphäre des Ti, um die recht stabile Brückenstruktur (Dreizentren-Bindungen) zwischen Ti und Al zu bilden. Dies zwingt das Zentralatom zum Wechsel der Symmetrie von tetraedrisch nach oktaedrisch^[7,17]. (Das Konzept „oktaedrisch“ ist dabei, wegen der Verschiedenheit der Liganden, zum gewissen Grade eine Fiktion, erleichtert aber Diskussion und zeichnerische Darstellung.) Wir können uns die „Leerstelle“ wirklich leer oder durch ein Lösungsmittel-Molekül besetzt vorstellen. Es wäre aber z. B. auch denkbar, daß der pentakordinierte Komplex (2) eher einer trigonalen Bipyramide ähnlich ist und erst bei Annäherung eines Olefins in die oktaedrische Struktur übergeht.

In anderen Fällen wird die freie Koordinationsstelle durch Abdissoziieren eines relativ schwach gebundenen Liganden in Lösung erreicht. Meist wird angenommen, daß ein Lösungsmittel-Molekül S an seine Stelle tritt, welches seinerseits leicht durch das Substrat (Olefin) verdrängt werden kann. Als Beispiel diene der Hydrierungskatalysator Chloro-tris(triphenylphosphan)rhodium(I) (4)^[19,3].

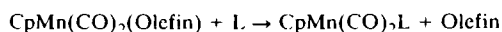


Schema 1. S = Lösungsmittel, P = $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

Auch bei dieser Reaktionssequenz tritt ein Symmetriewechsel auf, diesmal von planar-quadratisch zu oktaedrisch (Schema 1). Hier ist er jedoch, im Gegensatz zum Komplex (2), mit einem Wechsel der Wertigkeit des Metalls von Rh(I) zu Rh(III) verbunden; er kommt durch die oxidative Anlagerung des Wasserstoffs zustande. Dieser für die katalytische Hydrierung von Olefinen wichtige Vorgang wurde zuerst von Vaska^[20] an einem Iridium-Komplex beobachtet. Planar-quadratische Komplexe der Metalle der VIII. Gruppe mit d^8 -Konfiguration neigen besonders zu dieser oxidativen Addition, bei der sie in die d^6 -Konfiguration übergehen. Sie eignen sich daher besonders als Hydrierungs-Katalysatoren.

Ob das Olefin überwiegend als σ -Donor oder als π -Acceptor wirkt, ist vom Olefin selbst, vom Metall und von den übrigen Liganden abhängig. Bei Olefinen mit starken Acceptor-Substituenten ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$) ist der Elektronenfluß wohl überwiegend vom Metall zum Olefin gerichtet. Für Äthylen und andere einfache Olefine sprechen spektroskopische Untersuchungen an Iridium-Komplexen^[10] sowie Dipolmessungen an Platin-Komplexen^[21] für basischen Charakter der Olefine diesen Metallen gegenüber. Auch dem Titan-Komplex (2) gegenüber verhält sich Äthylen überwiegend als Donor. Das folgt aus der Beobachtung, daß durch die Anwesenheit nicht polymerisierbarer Olefine die Geschwindigkeit der Reduktion $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$ erhöht wird^[7]. Durch die Koordination des Olefins wird offensichtlich die Bindung M-R destabilisiert (vgl. den Einfluß der Donor-Liganden R^1 und R^2 , Abschnitt 2.2).

Eine allzu große Stabilität der koordinativen Bindung Metall-Olefin ist aus offensichtlichen Gründen nicht erwünscht, vielmehr müssen Absolutwerte und relative Anteile von σ - und π -Bindung in engen Grenzen fein abgestimmt sein, um das Olefin für katalytische Reaktionen zu aktivieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die diesbezüglichen Ansprüche an den Katalysator von Olefin zu Olefin verschieden sind. Bei der kinetischen Untersuchung der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion^[22]



ergab sich, daß die koordinative Bindung des Äthylens an das Metall sehr viel stabiler ist als die des Propens oder des 1-Pentens. Diese Beobachtungen decken sich z. B. mit der Erfahrung, daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Äthylen, Propen und 1-Buten, am gleichen Katalysator^[4], sich wie 50 : 5 : 1 verhalten^[23]. Sterische Gründe sowie die Energie der für die Bindung verwendeten Olefin-Orbitale mögen dafür verantwortlich sein.

[*] Es handelt sich hier zwar um einen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysator, das Problem der Koordination des Olefins an das Übergangsmetall ist aber dort das gleiche.

[19] S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 1054.

[20] L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc. 84, 679 (1962).

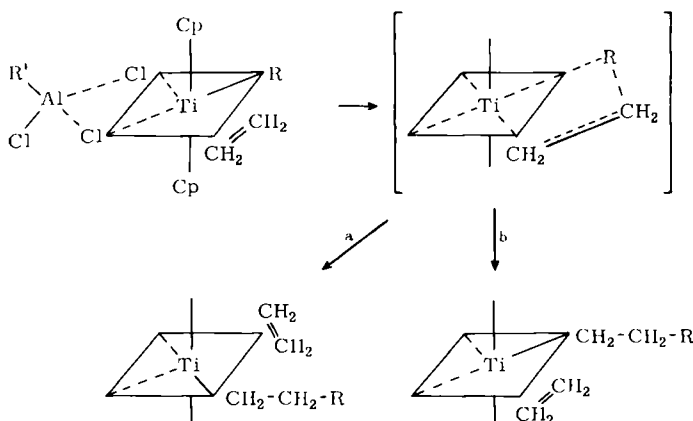
[21] M. A. Muhs u. F. T. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4697 (1962).

[22] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1967).

[23] H. Schnecko, persönliche Mitteilung.

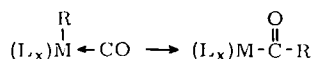
2.4. Insertion contra *cis*-Wanderung

Formel (1) sollte verdeutlichen, daß das koordinativ gebundene Olefin zwischen M und R „eingeschoben“ wird. Man spricht, besonders im Zusammenhang mit Polymerisationsreaktionen, von „Insertion“. In Wirklichkeit ist es aber noch nicht gelungen, eindeutig zu entscheiden, ob es sich um eine Insertion am Koordinationsplatz des Liganden R oder vielmehr um eine *cis*-Wanderung des Liganden zum benachbarten Olefin handelt^[24]. Am Beispiel des Wachstumsschrittes bei der Polymerisation von Äthylen sind die beiden Möglichkeiten (a: *cis*-Wanderung, b: Insertion)^[7] in Schema 2 dargestellt.



Schema 2

Bei Carbonylierungsreaktionen an einem Mangan-Katalysator ($R=CH_3$, koordiniertes Substrat $=CO$) scheint die Frage aber zugunsten der *cis*-Wanderung geklärt zu sein^[25, 26]. Dazu wurde die Decarbonylierung von *trans*-(CH_3CO)Mn[(C_6H_5)₃P](CO)₄ untersucht. Nach dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität ist zu erwarten, daß derselbe Reaktionsweg – in umgekehrter Richtung – wie bei der Carbonylierung beschritten wird, bei welcher CO zwischen das Metall und eine Alkylgruppe „eingeschoben“ wird.



Wegen des *trans*-ständigen Phosphan-Liganden sind bei der Decarbonylierung Stereoisomere für die beiden Reaktionswege zu erwarten. Das erhaltene *cis*- $CH_3Mn[(C_6H_5)_3P](CO)_4$ zeigt, daß *cis*-Wanderung und nicht Insertion der wahrscheinlichere Mechanismus ist.

3. Wirkungsmöglichkeiten der Liganden L

Die Liganden L [vgl. (1)] können Ionen (Cl^- , CN^- , H^- etc.) oder Neutramoleküle (Phosphane, Phosphite, Amine, CO, NO etc.) sein. Es ist eine Reihe von Kon-

zepten herangezogen worden, um den Einfluß solcher Liganden auf die Stabilität der Bindungen M–R und M–Olefin und damit auf die katalytische Aktivität zu interpretieren: σ -Donorfähigkeit oder Basizität der Liganden^[6, 7, 27], π -Acceptorstärke der Liganden^[13], *trans*-Effekt^[28], induktiver Effekt^[29] und Resonanz-Effekt^[30], Elektronendichte am Metall^[13, 7], Beeinflussung der Orbitalenergien^[15, 17, 31]. Diese Begriffe entstammen z. T. verschiedenen Theorien über die chemische Bindung (Valenzbindungstheorie, MO-Theorie, Ligandenfeldtheorie), beschreiben aber im Grunde dasselbe: eine Veränderung der elektronischen Struktur, d. h. Verminderung der Elektronendichte in gewissen Bereichen des Komplexes, Erhöhung in anderen, und als Folge davon eine Änderung der Bindungsverhältnisse.

Mit wenigen Ausnahmen^[7, 27, 29] konnten aber bisher keine klaren Zusammenhänge zwischen kontinuierlich veränderlichen Eigenschaften eines Liganden (z. B. der Basizität von Phosphanen^[27] und Phosphiten^[29] oder Alkyl-Liganden^[7]) und katalytischer Aktivität gefunden werden. Das liegt wohl daran, daß die katalytischen Prozesse meist komplizierte, zusammengesetzte Reaktionsfolgen sind, bei denen die Aktivierung einzelner Teilschritte ganz verschiedene Anforderungen an die Liganden stellen kann. Zur Destabilisierung der Bindung M–R muß das σ -Elektronensystem beeinflusst werden, die Aktivierung des koordinativ gebundenen Substrates (retrodativ π -Bindung) mag bevorzugt über das π -Elektronensystem erfolgen; häufig muß ein Ligand L abdissoziieren, um einen Koordinationsplatz verfügbar zu machen, hierzu kommt es dann auf die Stärke der Bindung M–L selbst an. Ein einfacher Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und Reaktivität ist folglich wohl gar nicht zu erwarten. Trotzdem soll hier versucht werden, die einzelnen Einflüsse getrennt zu diskutieren.

3.1. Einflüsse über das σ -Elektronensystem

Zunächst eine sicher stark vereinfachende elektrostatische Überlegung: Das zentrale Übergangsmetall-Ion ist positiv geladen^[*], alle Bindungen zwischen dem Metall und den Liganden, einschließlich R und Olefin, müssen als mehr oder weniger polar angesehen werden:



Wird nun ein Ligand L^1 ersetzt durch einen anderen, L^2 , welcher ein besserer Elektronendonator ist als L^1 (d. h. der basischer ist oder der eine geringere Elektronen-Affinität hat, oder wie immer man es ausdrücken will), so wird die positive Ladung des Metalls vermindert. Als

[*] Das gilt auch für Komplexe, die formal ein nullwertiges oder negativ geladenes Zentralatom enthalten, da die Extra-Elektronen weitgehend auf die Liganden delokalisiert sind.

[27] C. O'Connor u. G. Wilkinson, Tetrahedron Lett. 1969, 1375.

[28] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.

[29] W. R. Moser, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1135, 1141 (1969).

[30] K. G. Claus u. J. V. Rund, J. Catalysis 15, 304 (1969).

[31] P. Cossee, J. Catalysis 3, 80 (1964).

[24] P. Cossee, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 1151 (1966).

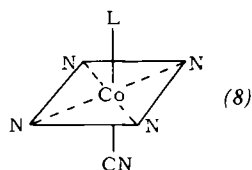
[25] R. J. Mawby, F. Basolo u. R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5043 (1964).

[26] K. Noak u. F. Calderazzo, J. Organometal. Chem. 10, 101 (1967).

Folge davon werden die Bindungen zwischen dem Metall und allen anderen Liganden geschwächt. Im allgemeinen wirkt sich diese Schwächung aber nur auf die sowieso relativ instabile Bindung M–R merklich aus, die dadurch reaktionsfähig wird.

Zu einem ähnlichen Ergebnis bezüglich der Schwächung der σ -Bindung zu allen anderen Liganden kommt eine MO-Rechnung (Extended Hückel MO) über *trans*- und *cis*-Effekte in planar-quadratischen Pt(II)-Komplexen vom Typ $\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{NH}_3)^{[32]}$. Je besser σ -bindend der Ligand L ($\text{H} > \text{PH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{Cl} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$), desto geringer ist die Elektronendichte im Überlappingsgebiet der entsprechenden Atomorbitale zwischen Metall und allen anderen Liganden, d. h. desto schwächer sind diese Bindungen. Interessanterweise ergab sich dabei, daß – entgegen der herkömmlichen Meinung – die *cis*-ständige Bindung nahezu ebenso stark geschwächt wird wie die *trans*-Bindung. Experimentelle Evidenz für diesen Befund wurde bereits früher aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen (Valenzkraftkonstanten) mitgeteilt^[33].

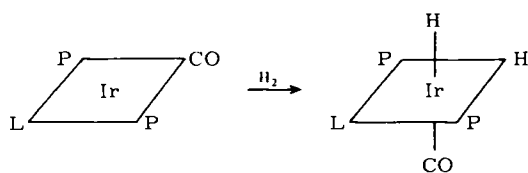
Daß diese Effekte nicht auf planar-quadratische Komplexe beschränkt sind, zeigen IR-spektroskopische Untersuchungen an Kobalt(III)-Corrinoiden (8), Komplexen, welche dem Vitamin B₁₂ verwandt sind^[34, 35]. Das Kobalt ist hierin hexakoordiniert.



Die vier gezeichneten N-Atome symbolisieren das Corrinsystem, L ist der zu variierende Ligand. Die Bindung zu allen anderen Liganden ist um so schwächer, je stärker die Donor-Fähigkeit von L ($\text{CH}_3\text{--CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CH}_2 = \text{CH} > \text{CH}\equiv\text{C} > \text{CN} > \text{OH}$); am stärksten ist hier allerdings die *trans*-ständige Gruppe betroffen.

Bezüglich der σ -Donorstärke (Basizität) von Phosphanen und Phosphiten usw. lassen sich bisher folgende Reihen aufstellen^[27, 29, 36, 37]: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} > (\text{CH}_3)_3\text{P} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5) > (\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$; $\text{R}_3\text{P} > (\text{RO})_3\text{P}$; $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P} > (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} > (\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$; $\text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As} > \text{R}_3\text{Sb}$.

Eine weitere mögliche Einflußnahme eines Liganden L auf dem Weg über das σ -Elektronensystem sei erwähnt. Sie betrifft die oxidative Anlagerung von H₂ an planar-quadratische Komplexe, eine Reaktion also, die bei vielen katalytischen Hydrierungen eine wichtige Rolle spielt (vgl. Schema 1). Für die Verbindung *trans*-IrL(CO)[(C₆H₅)₃P]₂ (L = Halogen-Ligand) wurde gefunden, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit in der Reihe J > Br > Cl



beträchtlich abnimmt^[12]. Die Elektronegativität der Halogenatome nimmt in umgekehrter Reihenfolge ab; Jod zieht also die σ -Bindungselektronen weniger an sich als die beiden anderen Halogene, d. h., das Zentralatom ist für L = J weniger positiv. Nach dem oben Gesagten bedeutet dies, daß alle anderen Liganden weniger stark gebunden sind als in den Komplexen mit L = Br oder L = Cl. Man kann sich vorstellen, daß diese schwächere Bindung das „Umklappen“ von der planar-quadratischen zur oktaedrischen Struktur erleichtert. (Da die beiden H-Atome *cis*-ständig angelagert werden, muß ein Ligand die x-y-Ebene verlassen und Bindung mit dem d_{xy}-Orbital eingehen.)

3.2. Einflüsse über das π -Elektronensystem

Der Wirkung über das σ -Elektronensystem überlagert sich der Einfluß der π -Elektronen bei Liganden, die Orbitale der entsprechenden Symmetrie verfügbar haben (antibindende π^* -Orbitale bei Olefinen und CO, d-Orbitale des Phosphors in Phosphanen usw.). Ein Ligand mit π -Acceptorfähigkeit vermag Elektronen aus den π -Bindungen zu anderen Liganden abzuführen; die d π -Orbitale des Metalls wirken dabei als „Wegleiter“ für die Elektronen. Am Beispiel eines Metall-Komplexes mit einem CO- und einem Phosphor-Liganden ist dies in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die dadurch mögliche Einflußnahme auf die Bindung Metall–CO oder Metall–Olefin in katalytischen Prozessen liegt auf der Hand.

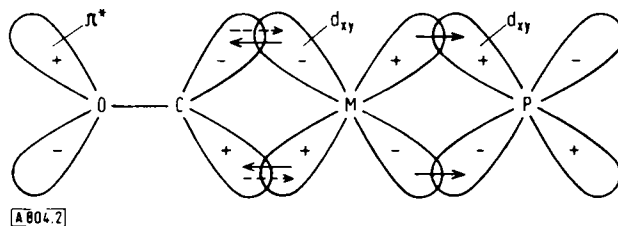


Abb. 2. Retrodonative π -Bindung zwischen Metall und CO einerseits und zwischen Metall und Phosphan andererseits. Durch Anwesenheit des Phosphans wird die π -Bindung zum CO geschwächt. (σ -Orbitale nicht mit eingezeichnet.)

Experimentell wird dieser Effekt wieder IR-spektroskopisch bestimmt. Bei Carbonyl-Komplexen z. B. ist die CO-Streckfrequenz ν_{CO} abhängig davon, wieviel Elektronendichte durch retrodonative π -Bindung vom Me-

[32] S. S. Zumdahl u. R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6669 (1968).

[33] K. Nakamoto, P. J. McCarthy, J. Fujita, R. A. Condrate u. G. T. Behnke, Inorg. Chem. 4, 36 (1965).

[34] R. A. Firth, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, R. G. Thorp u. R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. A 1968, 2428.

[35] H. A. O. Hill, J. M. Pratt u. R. J. P. Williams, Discuss. Faraday Soc. 47, 165 (1969).

[36] L. Maier, Progr. Inorg. Chem. 5, 27 (1963).

[37] R. P. Stewart u. P. M. Treichel, Inorg. Chem. 7, 1942 (1968).

[38] C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2953 (1970).

[39] W. D. Horrocks u. R. C. Taylor, Inorg. Chem. 2, 723 (1963).

[40] J. Masek, Inorg. Chim. Acta, Reviews 3, 99 (1969).

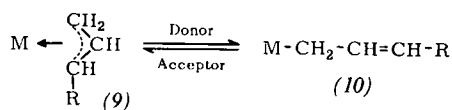
tall zum CO in das antibindende π^* -Orbital des CO gelangt: je mehr, desto schwächer ist die Bindung zwischen C und O, desto niedriger ν_{CO} ^[*]. Wird nun durch einen π -Acceptor an anderer Stelle im Komplex Elektronendichte aus $\pi^*(\text{CO})$ abgezogen, so erhöht sich ν_{CO} . Auch NO läßt sich in analoger Weise als „diagnostischer Ligand“ verwenden. Durch Untersuchungen an Komplexen der Art $\text{ML}(\text{CO})\text{X}_n$ oder $\text{ML}(\text{NO})\text{X}_n$, wobei Metall (M) und die übrigen Liganden (X_n) konstant gehalten werden und L variiert wird, lassen sich die Liganden L in bezug auf ihre π -Acceptor-Fähigkeit ordnen^[13, 38–40]. Es ergeben sich dabei die Serien $\text{NO} \approx \text{CO} > \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{PCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) > \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \approx \text{P}(\text{OCH}_3)_3 > \text{P}(\text{CH}_3)_3 > \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{PR}_3 \approx \text{AsR}_3 \approx \text{SbR}_3$.

Halogenid-Ionen haben keinen wesentlichen Einfluß auf ν_{CO} . Sie scheinen sich weder als π -Acceptoren noch als π -Donoren zu betätigen^[38]. Ihr Einfluß auf katalytische Reaktionen ist wohl über Einwirkungen auf das σ -Elektronensystem zu verstehen.

3.3. „ σ - π -Gleichgewicht“ von Kohlenstoff-Liganden

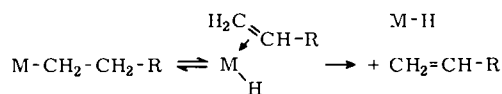
Allyl-Liganden können über ihr delokalisiertes π -Elektronensystem Bindungen eines ähnlichen Typs mit dem Metall eingehen wie Olefine^[41]. Eine σ -Bindung wird dabei vom besetzten bindenden Allyl-Orbital und einem leeren σ -Orbital des Metalls gebildet, die π -Bindung erfolgt zwischen einem $d\pi$ -Orbital des Metalls und dem halbbesetzten, nichtbindenden Allyl-MO. Der Anteil der π -Bindung ist aber geringer als z. B. beim Äthylen. Das äußert sich darin, daß die Ebene der drei Kohlenstoffatome der Allylgruppe mit der Ebene, die durch das Metall und die übrigen Liganden festgelegt ist, einen Winkel von mehr als 100° bildet^[42].

Unter dem Einfluß von basischen Liganden (σ -Donoren, z. B. Phosphanen) kann sich diese Konfiguration nun umwandeln unter Ausbildung einer lokalisierten σ -Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff (10)^[6, 43], während in Anwesenheit von Acceptor-Liganden (z. B. Cl) eher der „ π -Komplex“ (9) bevorzugt ist.



Derartige Vorgänge spielen sicher häufig dort eine Rolle, wo Olefine mit konjugierten Doppelbindungen an der Reaktion beteiligt sind, z. B. bei der Dimerisierung oder Cyclooligomerisierung von Butadien (vgl. Abschnitt 4.4) oder seiner Codimerisierung mit Äthylen^[44]. Auch bei

der Polymerisation oder Oligomerisation von Äthylen, z. B. an $\text{Ti}(\text{IV})$ -Katalysatoren (vgl. Abschnitt 4.2), spielt wahrscheinlich ein ähnliches Gleichgewicht eine Rolle.



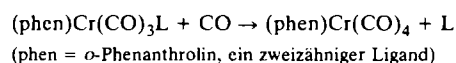
Die relative Häufigkeit dieser β -Wasserstoff-Übertragung hängt von der Elektronenaffinität des Metalls, d. h. vom Donor-Acceptor-Verhalten der übrigen Liganden im Komplex ab. Wird die Elektronenaffinität des Ti vermindert (Donor-Liganden), so geschieht die Wasserstoff-Übertragung weniger oft, d. h., die Polymermoleküle werden länger.

Zum Verständnis dieser Vorgänge muß man berücksichtigen, daß der σ -gebundene Kohlenstoff-Ligand nur ein Elektron in den Komplex einbringt, die π -Allylgruppe oder die Kombination π -Olefin plus Wasserstoff-Ligand aber je drei.

3.4. Bindefestigkeit der Liganden L

Reaktionen, bei denen der freie Koordinationsplatz erst durch Abdissoziieren eines Liganden erzeugt werden muß, sind auch von der Bindefestigkeit dieses Liganden abhängig.

An oktaedrischen Chrom-Komplexen wurde für eine Reihe von Liganden die Bindungsstärke durch Messung der Geschwindigkeit des Ersetzens von L durch CO abgeschätzt^[45]:



Da angenommen werden darf, daß dieser Prozeß über einen dissoziativen Mechanismus verläuft, kann die Geschwindigkeit in erster Näherung als Maß für die Bindungsstärke angesehen werden. Man fand dabei abnehmende Stabilität in der Reihe für L: $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 > \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 > \text{CO} > \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. Eine ähnliche Serie wurde auch an Wolfram-Komplexen beobachtet^[46].

Die Reihenfolge der Liganden geht nicht parallel mit der π -Acceptorstärke, sondern eher mit der Basizität. Für die Bindungsfestigkeit scheint also hier im Wesentlichen die σ -Bindung verantwortlich zu sein. Bei einem oktaedrischen Ruthenium-Komplex, bei dem der Ligand L in *trans*-Stellung zu einem Wasserstoff-Liganden steht, wurde allerdings gefunden, daß $\text{L} = (\text{RO})_3\text{P}$ fester gebunden ist als $\text{L} = \text{R}_3\text{P}$ ^[47]. Der starke σ -Donor H schwächt offenbar die *trans*-ständige σ -Bindung (vgl. Abschnitt 3.1) so weitgehend, daß die retrodative π -Bindung vom Metall zum Phosphor der entscheidende Faktor für diese Bindung wird.

[*] In die Streckfrequenz ν_{CO} gehen allerdings auch Einflüsse über die σ -Bindung ein. Über den Anteil der beiden Einflüsse an den gemessenen Effekten herrscht noch keine Klarheit (s. [38] und dort erwähnte Literatur).

[41] Siehe z. B. G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation, Katalysen-Kinetik-Mechanismen. Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 180.

[42] S. F. A. Kettle u. R. Mason, J. Organometal. Chem. 5, 573 (1966).

[43] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, Liebig's Ann. Chem. 727, 161 (1969).

[44] A. Miyake, G. Hata, M. Iwamoto u. S. Yuguchi, 7. World Petroleum Congress, P. D. No. 22(3), Mexico 1967.

[45] G. R. Dobson u. L. A. Smith, Inorg. Chem. 9, 1001 (1970).

[46] R. J. Angelici u. C. M. Ingemanson, Inorg. Chem. 8, 83 (1969).

[47] P. G. Douglas u. $\approx \Lambda \approx \Sigma \chi \alpha \perp$ J. Chem. Soc. A 1970, 1556.

3.5. Sterische Einflüsse

Liganden mit großem Raumbedarf können einen katalytischen Prozeß beeinflussen, indem sie die koordinative Anlagerung des Substrates nur in einer gewissen Orientierung zulassen; stereospezifische Katalyse kann die Folge sein. Ein typisches Beispiel ist die syndiotaktische Polymerisation von Propen an löslichen Vanadium-Katalysatoren bei tiefen Temperaturen^[48]; Chlor-Liganden sowie die Methylgruppe des zuletzt eingebauten Propenmoleküls bilden eine Art starre Matriz, welche die Anlagerungsrichtung des Monomeren vorbestimmt. (Die stereospezifische Polymerisation an heterogenen Katalysatoren beruht auf demselben Prinzip.) Diese Matrizbildung an Übergangsmetall-Katalysatoren kann sogar zur Synthese von optisch aktiven Substanzen herangezogen werden^[49,50]. So wurden optisch aktive Liganden wie (+)-Methyl-phenyl-propyl-phosphan oder (+)-Phenyl-äthyl-formamid an Rhodium-Komplexen eingesetzt, um α -Äthylstyrol zu (+)-2-Phenylbutan (7–8% optische Ausbeute) und 3-Phenyl-2-butensäuremethylester zu optisch aktivem 3-Phenyl-buttersäuremethylester (50% optische Ausbeute) zu hydrieren.

Eine katalytische Reaktion kann aber auch u. U. durch Blockieren von Koordinationsplätzen in eine andere Richtung gelenkt werden. Beispielsweise bildet sich Cyclooctatetraen aus Acetylen an Ni(n)-Chelaten [z. B. Bis(2-alkyliminomethylphenolato)nickel(n)]^[5,51]. Es wird angenommen, daß die beiden Chelatbildner-Liganden vom Acetylen verdrängt werden können, so daß sie nur noch je einen Koordinationsplatz einnehmen. Vier Acetylen-Moleküle vervollständigen dann eine oktaedrische Struktur, wobei sie eine für die Bildung des Cyclooctatetraens günstige räumliche Anordnung einnehmen. Wird nun ein basischer Ligand in das System eingefügt, der stark genug gebunden ist, um nicht von Acetylen verdrängt zu werden [P(C₆H₅)₃, im Verhältnis 1 : 1 zur Nickelverbindung], so wird ein Platz blockiert, und es können nur noch drei Acetylen-Moleküle angelagert werden. Anstelle des Cyclooctatetraens entsteht überwiegend Benzol^[51].

4. Beispiele für die gezielte Beeinflussung der katalytischen Aktivität

4.1. Hydrierung von Olefinen

Wilkinson et al.^[19,27] nahmen bei der Hydrierung von Olefinen mit Katalysatoren des Typs (R₃El)₃RhX eine recht vielseitige Variation der Liganden vor und untersuchten den Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit. Die Variationen betreffen El (P, As, Sb), R (Alkyl- und Arylgruppen) und X (Cl, Br, J). Durch kinetische Messungen konnte der in Schema 1 (Abschnitt 2.3) gegebene Reaktionsmechanismus wahrscheinlich gemacht

werden: Abdissoziieren eines Liganden R₃El und Ersetzen durch ein Lösungsmittel-Molekül S, oxidative Anlagerung von H₂, Ersetzen von S durch das Olefin, Übertragung des Wasserstoffs auf das Olefin. Eine Konkurrenzreaktion, nämlich das Ersetzen von S durch Olefin vor der oxidativen Anlagerung von H₂, führt nicht zur Hydrierung des Olefins. Nach den hier vorgetragenen Vorstellungen mag das daran liegen, daß die σ -Donorfähigkeit des Olefins nicht ausreicht, um das „Umklappen“ in den oktaedrischen Komplex (vgl. Abschnitt 3.1) zu gewährleisten.

In der Serie für El = P wurde in folgender Reihe für R steigende Aktivität gefunden: *p*-Cl-C₆H₄ (1.6) < *p*-F-C₆H₄ (5.8) < C₆H₅ (40) < *p*-CH₃-C₆H₄ (85) < *p*-CH₃O-C₆H₄ (100). In Klammern stehen die relativen Hydrierungsgeschwindigkeiten für Cyclohexen.

Die Basizität der Phosphane nimmt in dieser Richtung eindeutig zu. Man darf annehmen, daß die beschleunigende Wirkung über die Erleichterung der oxidativen Anlagerung des H₂ und/oder über die Schwächung der σ -Bindungen M–H und M–Olefin im Komplex (7) zustande kommt, wie dies in Abschnitt 3.1 erläutert wurde.

In dieselbe Richtung geht die Beobachtung, daß beim Ersetzen von (C₆H₅)₃P durch (C₆H₅)₃As die Geschwindigkeit stark vermindert und mit (C₆H₅)₃Sb sogar praktisch Null wird. Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, nimmt die Basizität (σ -Donor-Fähigkeit) in derselben Reihenfolge ab. Auch der Befund, daß die Geschwindigkeit bei Variationen von X in der Reihe J > Br > Cl abnimmt, paßt in dieses Bild.

Im Gegensatz zu den erwähnten *p*-substituierten Triphenylphosphanen läßt sich das σ -Donor-Argument nicht mehr in derselben Weise auf die Serie (C₆H₅)₃P (36) \approx (C₆H₅)₂PC₂H₅ (37) > C₆H₅P(C₂H₅)₂ (3.4) > P(C₂H₅)₃ (1) anwenden. (Wieder sind relative Hydrierungsgeschwindigkeiten angegeben.) Hier gehen Reaktivität und Basizität des Phosphans offensichtlich nicht parallel. Wir erinnern uns aber, daß Alkylphosphane fester an das Metall gebunden sind als Arylphosphane (Abschnitt 3.4). Das Ersetzen eines Phosphan-Liganden durch Lösungsmittel unter Bildung des Komplexes (5) scheint also hier geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Dafür spricht auch, daß durch Überschuß an Phosphan die Geschwindigkeit vermindert wird^[19]. Offenbar ist dieser Effekt innerhalb der oben erwähnten Serie der *p*-substituierten Phenylphosphane, bei konstanter Phosphan-Konzentration, nicht wesentlich verschieden, so daß dort vor allem der induktive Einfluß der *p*-Substituenten der im Komplex verbleibenden Phosphan-Liganden zum Zuge kommt.

Ein interessanter Liganden-Einfluß zeigt sich auch beim Vergleich der Hydrierungs-Katalysatoren RhCl[(C₆H₅)₃P]₃ (4) und RhH(CO)[(C₆H₅)₃P]₃ (11)^[52]. Die Hydrierungsgeschwindigkeiten unter vergleichbaren Bedingungen verhalten sich wie 2 : 1 für die beiden Katalysatoren, Komplex (11) ist aber spezifisch für 1-Olefine, während Komplex (4) verschiedene Stellungsisomere etwa gleich schnell hydriert. Wilkinson et

[48] J. Boor Jr. u. E. A. Youngman, J. Polymer Sci. A-1, 4, 1861 (1966).

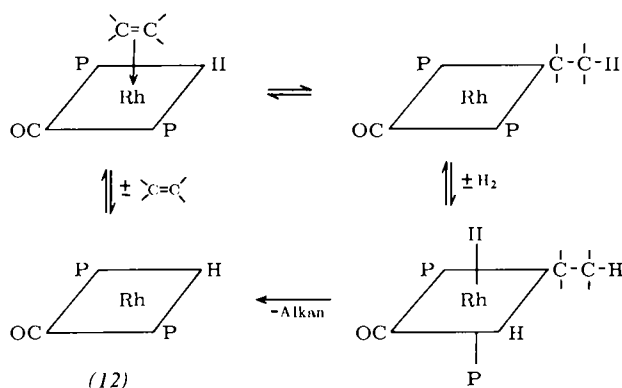
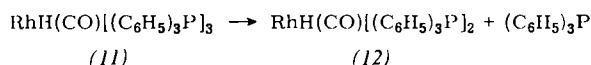
[49] L. Horner, H. Büthe u. H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1968, 4023.

[50] P. Abley u. F. J. McQuillin, Chem. Commun. 1969, 477.

[51] G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 76, 28 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 185 (1964).

[52] C. O'Connor u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 2665.

al.^[52] fanden, daß (11) nach einem anderen Reaktionsmechanismus arbeitet. Nach Abdissoziieren eines Phosphan-Liganden wird zunächst Olefin koordinativ angelagert und dann zwischen die Metall-H-Bindung eingebaut (siehe Schema 3). Nach Ansicht der Bearbeiter dieses Systems ist dies aus rein sterischen Gründen nur für 1-Olefine möglich. Es ist aber wohl auch zu berücksichtigen, daß der starke π -Acceptor-Ligand CO die Koordination des Olefins erschwert (Schwächung der retrodativen π -Bindung) und sie nur unter günstigsten Bedingungen (1-Olefine) zuläßt. Wahrscheinlich ist dieser Ligand auch für die Verminderung der Geschwindigkeit verantwortlich.



Schema 3

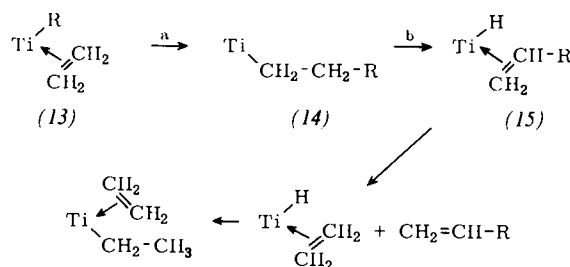
Schließlich sei noch ein Liganden-Einfluß bei der Hydrierung mit einem Ziegler-Natta-System erwähnt^[53]. Die Kombination $\text{CoCl}_2 + \text{AlR}_3$ hydriert sowohl 1-Olefine als auch konjugierte Diolefine. Wird ein Phosphan oder Phosphit zugesetzt, so werden bevorzugt konjugierte Diolefine hydriert. Deutung dieses Effektes: nur die Diene vermögen das Phosphan aus dem Komplex zu verdrängen und somit an die katalytisch aktive Spezies heranzukommen.

4.2. Oligomerisation von Äthylen (1-Olefine)

Der Vergleich der beiden Ziegler-Natta-Systeme $\text{Cp}_2\text{TiRCl}/\text{AlRCl}_2$ (Cp = Cyclopentadienyl, R = Alkyl)^[7,17] und $\text{TiRCl}_3/\text{AlRCl}_2$ ^[8] zeigt deutlich den Einfluß von Liganden. Während mit dem ersten Katalysator festes Polyäthylen erhalten wird, liefert der zweite flüssiges Oligoäthylen, welches hauptsächlich aus 2-Äthyl-1-olefinen (Vinyliden-Endgruppen) besteht. Allerdings muß auch ein Einfluß des Lösungsmittels (Toluol bzw. CH_2Cl_2) und der Temperatur (0 bzw. -70°C) in Rechnung gestellt werden.

Der große Unterschied in der Produktzusammensetzung, der durch die Veränderung von nur zwei Liganden am Titan hervorgerufen wurde, berechtigte zu der Hoffnung, durch systematische Variation der Liganden (unter gleichzeitiger Kontrolle der Temperatur) in einen Bereich zu gelangen, in dem lineare 1-Olefine in einem für viele Anwendungen interessanten Molekulargewichts-

bereich (C_6 – C_{40}) als Hauptprodukt anfallen^[54]. Zwei gegenläufige Tendenzen machen sich dabei bemerkbar. Einerseits hängt die Kettenlänge von den Elektronen-Donor-Acceptor-Eigenschaften der Liganden ab. Je größer die Elektronenaffinität des Titans, desto mehr gewinnt die β -Wasserstoff-Übertragung (Reaktion b, Schema 4) gegenüber der Kettenwachstums-Reaktion (Reaktion a) an Bedeutung, d. h. desto kleiner wird das Molekulargewicht (vgl. Abschnitt 3.3). Tabelle 1 zeigt diese Tendenz deutlich.



Schema 4. (Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Vorgänge an den beiden hier interessierenden Koordinationsstellen des Titans dargestellt.)

Tabelle 1. Einfluß der Liganden am Titan auf das Molekulargewicht der erhaltenen Äthylen-Polymeren. Al-Komponente: $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$; Al/Ti = 5; Lösungsmittel: Benzol; $T = 5^\circ\text{C}$; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 \text{ atm}$.

| System | Ti-Komponente | Oligomeres [a] (%) | Polymeres (%) |
|--------|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------|
| (16) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ti}$ | 31 | 69 |
| (17) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiCl}$ | 56 | 44 |
| (18) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{TiCl}_2$ | 77 | 23 |
| (19) | TiCl_4 | 92 | 8 |

[a] Als Oligomeres wird der bei Raumtemperatur benzollösliche Anteil bezeichnet.

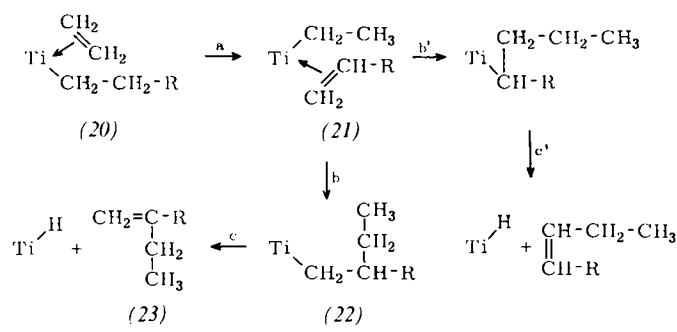
Andererseits kommt aber bei hoher Elektronenaffinität des Titans auch eine unerwünschte Nebenreaktion zum Zuge, die durch die Reaktionsfolge (20)–(23) in Schema 5 gegeben ist: Die β -Wasserstoff-Übertragung unter Wechsel der Ti–C- σ -Bindung zum π -Komplex (Schema 4, Reaktion b) geschieht nicht nur, wenn der benachbarte Koordinationsplatz unbesetzt ist, sondern auch, wenn sich dort ein monomeres befindet. Anstelle des normalen Wachstums findet dann eine H-Übertragung zum Äthylen statt (Schema 5, Reaktion a); der folgende Wachstumsschritt (b bzw. b') führt zu einer Äthyl- bzw. Propyl-Verzweigung, je nachdem, ob die Äthylgruppe am β - oder am α -Kohlenstoff des Olefins angegriffen hat. Tritt unmittelbar danach wieder β -H-Übertragung ein (c bzw. c'), so kommt es zu einer Vinyliden-Endgruppe bzw. zu einer inneren Doppelbindung. Mit dem für das Molekulargewicht günstigen System (19) in Tabelle 1 beträgt der Anteil der 1-Olefine nur etwa 50%, während beim System (16) der oligomere Anteil überwiegend aus 1-Olefinen besteht.

Durch Verminderung der Temperatur läßt sich aber das mittlere Molekulargewicht herabsetzen, ohne daß dadurch das Verhältnis von Haupt- zu unerwünschter

[53] Y. Tajima u. E. Kunioka, J. Catalysis 11, 83 (1968).

[54] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 82, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 243 (1970).

Nebenreaktion (Schema 4/Schema 5) ungünstiger würde. (Da die Polymerisationsgeschwindigkeit etwa im gleichen Maße vermindert wird, dürfte der Einfluß über die Verlangsamung des normalen Wachstumsschrittes (13)→(14) erfolgen.) So konnte schließlich mit dem System (17) bei -20° C ein Präparat erhalten werden, das zu 75% aus 1-Olefinen im Molekulargewichtsbereich ≤ 300 besteht^[54].



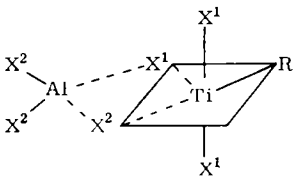
Schema 5

4.3. Oligomerisation von Propen

Propen wird von Lewis- oder Brönsted-Säuren kationisch zu öligem bis wachsartigem Oligopropen umgesetzt^[55,56]. Das wachsende Kettenende (Carbonium-

Die unerwünschte Kettenverzweigung kann daher unterbunden werden. Der Erfolg der Bemühungen wurde IR-spektroskopisch geprüft. Eine Bande bei 1155 cm⁻¹ ist charakteristisch für die Gruppierung -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-^[58]. Da der tertiäre Wasserstoff bei der Verzweigung verlorengeht, liefert die Bande ein quantitatives Maß für linear eingebautes Propen (8. Spalte in Tabelle 2).

Mit der Herabsetzung des Lewis-Säure-Charakters (Verminderung der Elektronenaffinität des Titans) durch Donor-Liganden nimmt die Linearität des Produktes zu, d. h., die kationische Initiation wird unterbunden. Aus Analogiegründen wird angenommen, daß der Titan-Komplex, der die koordinative Polymerisation ermöglicht, ähnlich wie der oktaedrische Komplex (2) (Abschnitt 2.2) gebaut ist.



R = C₂H₅ oder wachsende Kette, X¹ = Cl oder C₂H₅O, X² = Cl oder C₂H₅

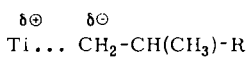
Tabelle 2. Liganden-Einfluß auf die Linearität von Oligopropen [57]. [Ti] = 20 · 10⁻³ mol/l; T = 5°C; Lösungsmittel: Benzol.

| System | Ti-Komponente | Al-Komponente | Al/Ti | Pc ₃ H ₆ (atm.) | Propylen-Aufnahme (mol l ⁻¹ h ⁻¹) | M _n [a] | lineares Wachstum (%) |
|--------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| (19) | TiCl ₄ | C ₂ H ₅ AlCl ₂ | 5 | 1 | 2.2 | 516 | 28 |
| (17) | (C ₂ H ₅ O) ₃ TiCl | C ₂ H ₅ AlCl ₂ | 5 | 1 | 1.0 | 340 | 49 |
| (16) | (C ₂ H ₅ O) ₄ Ti | C ₂ H ₅ AlCl ₂ | 5 | 1 | 0.12 | 432 | 87 |
| (24) | TiCl ₄ | (C ₂ H ₅) ₂ AlCl | 2 | 1 | 2.2 | 555 | 70 |
| (25) | TiCl ₄ | (C ₂ H ₅) ₂ AlCl | 2 | 5 | 4.5 | 770 | 68 |
| (26) | (C ₂ H ₅ O)TiCl ₃ | (C ₂ H ₅) ₂ AlCl | 1.3 | 5 | 2.2 | 1100 | 94 |

[a] Zahlenmittel des Molekulargewichtes.

Ion) reagiert dabei aber auch mit den tertiären Wasserstoffatomen der Polymerkette (Hydrid-Übertragung). Als Folge davon entsteht hochverzweigtes Material.

Beim Versuch, unverzweigtes Polypropen von relativ niedrigem Molekulargewicht herzustellen, wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Ziegler-Natta-Systeme getestet^[57]. Es handelt sich hier um das Bestreben, den Ort der Polymerisation von der Lösung (Polymerisation freier Kationen) an einen Koordinationsplatz in einem Titan-Komplex zu verlegen. Bei der koordinativen Polymerisation an einem Übergangsmetall-Zentrum^[17] kommen keine freien Kationen vor, vielmehr trägt das wachsende Kettenende, wegen der Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, eine gewisse negative Ladung:



In Tabelle 2 fällt auf, daß Äthyl-Liganden am Al, über die Brückenbindung hinweg, einen stärkeren Einfluß haben als C₂H₅O-Liganden direkt am Titan [vgl. z. B. Systeme (17), (19) und (24)]. Beim Übergang von der Polymerisation über freie Kationen zur koordinativen Polymerisation nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich ab [vgl. Systeme (19), (17) und (16)]. Das läßt sich aber z. T. durch höheren Propendruck wieder ausgleichen [Systeme (24) und (25)], allerdings erhöht sich dabei auch das Molekulargewicht. Nahezu ideales Wachstum konnte mit dem System (26) erreicht werden.

[55] E. H. Immergut, G. Kollman u. A. Malatesta, J. Polymer Sci. 51, S. 57 (1961).

[56] C. M. Fontana, J. Phys. Chem. 63, 1167 (1959).

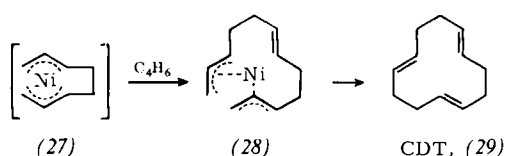
[57] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Polymer Sci. B-8, 205 (1970).

[58] G. Natta, A. Valvassori, F. Ciampelli u. G. Mazzanti, J. Polymer Sci. A-3, 1 (1965).

4.4. Cyclooligomerisation von Butadien

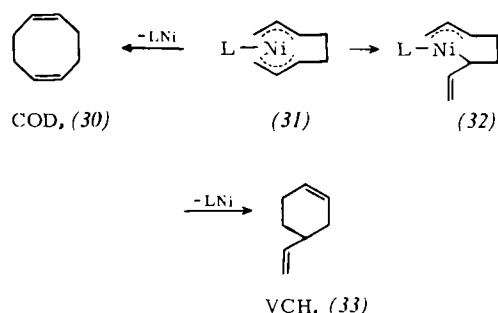
Die katalytische Cyclotrimerisation von Butadien zu Cyclododecatrien (CDT) (29)^[6,59,60] sowie die Cyclodimerisation zu Cyclooctadien (COD) (30)^[43] an Ni(0)-Katalysatoren wurden von Wilke et al. gefunden.

Bei der Reduktion von löslichen Nickelsalzen mit Alkylaluminium in Anwesenheit von Butadien entsteht atomares Nickel. Es wird durch Liganden, welche sich aus Butadien bilden, in Lösung gehalten. Als Zwischenprodukt wird der Komplex (27) angenommen, in dem zwei Butadien-Moleküle, zu einer C₈-Kette verknüpft, über zwei π -Allylgruppen an ein Nickelatom gebunden sind. Sofern keine weiteren Liganden im System vorhanden sind, nimmt (27) noch ein Molekül Butadien auf zu (28). Das Trimere wird von neuen Butadien-Molekülen als Cyclododecatrien (29) aus dem Komplex verdrängt, unter Neubildung von (27).



Schema 6

Durch Zusatz eines Liganden L (Triarylphosphan oder Triarylphosphit) im Verhältnis 1:1 zum Nickel kann ein Koordinationsplatz am Nickel blockiert werden. Aus der (bei tiefer Temperatur isolierbaren) Zwischenstufe (31) wird durch weiteres Butadien Dimeres verdrängt, und zwar entweder als Cyclooctadien (30) oder als Vinylcyclohexen (VCH) (33). Daneben bildet sich stets auch etwas Cyclododecatrien (29).



Das Verhältnis der Ausbeuten an (30), (29) und (33) hängt empfindlich von den Elektronen-Donor-Eigenschaften des Liganden L ab, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3. Cyclooligomerisation von Butadien; Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes vom Liganden L. T = 80°C, Normaldruck, 3 Stunden (nach [43]).

| L | COD(%) | VCH(%) | CDT(%) | >C ₁₂ (%) |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|----------------------|
| (C ₆ H ₅) ₃ As | 17 | 5.8 | 60 | 14 |
| (C ₆ H ₅) ₃ P | 64 | 27 | 6 | 2.8 |
| (C ₆ H ₁₁) ₃ P [a] | 41 | 40 | 14 | 4.8 |
| (C ₆ H ₅ O) ₃ P | 81 | 7.4 | 9.2 | 2.3 |
| (o-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ P | 92 | 5.7 | 1.4 | 0.6 |
| (o-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄) ₃ P | 96 | 3.1 | 0.2 | 0.2 |

[a] Tricyclohexylphosphan.

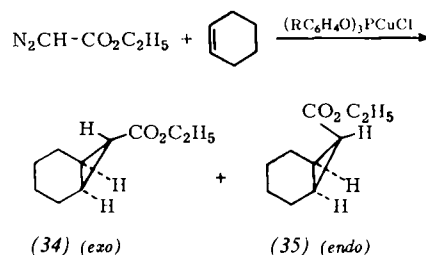
Elektronen-Acceptoren wie Triarylphosphit stabilisieren den Nickel-bis(π -allyl)-Komplex (31), welcher bevorzugt Cyclooctadien bildet. Elektronen-Donoren (Alkylphosphan > Arylphosphan) hingegen bewirken offenbar die Umwandlung einer π -Allyl- in eine σ -Allylgruppe [Komplex (32)], wodurch die Verknüpfung zwischen C-1 und C-6 zum Vinylcyclohexen (33) begünstigt wird (vgl. Abschnitt 3.3).

o-Substituierte Triphenylphosphite erhöhen die Ausbeute an Cyclooctadien. Da die elektronischen Eigenschaften des o-Substituenten dabei keinen wesentlichen Einfluß haben, wird angenommen, daß es sich um einen sterischen Effekt handelt.

In Anwesenheit von Triphenylarsan verläuft die Reaktion jedoch überwiegend wie in Schema 6, in Übereinstimmung damit, daß (C₆H₅)₃As sowohl in der Serie der σ -Donoren (Abschnitt 3.1) als auch in der Serie der π -Acceptoren (Abschnitt 3.2) am unteren Ende steht, so daß keine wesentliche Wechselwirkung mit dem Metall erwartet werden kann.

4.5. Addition von Diazoalkanen an Olefine

Die Anlagerung von Äthyldiazoacetat an Cyclohexen, unter Verwendung von Chloro-triarylphosphitkupfer(I) als Katalysator, wurde von Moser^[29] bearbeitet. Die Reaktion verläuft nach Schema 7.



Schema 7

Die beiden isomeren Cyclopropan-Derivate (34) und (35) entstehen zu 30–70% neben Fumar- und Maleinsäurediäthylester. Das Verhältnis von *exo* zu *endo* hängt vom Substituenten R im Phosphit-Liganden ab, und zwar fällt *exo/endo* in der Reihe für R: o-CH₃ > m-CH₃ > p-H > p-Cl > p-CH₃CO. Dieses Ergebnis wird von Moser in folgender Weise gedeutet: Je besser die Acceptor-Eigenschaften des Phosphit-Liganden am Kupfer, desto größer die positive Ladung des Metalls, desto fester daher die Bindung zu allen anderen Liganden. Durch die Verminderung der Bindungsabstände kommt es zu sterischen Behinderungen zwischen Substrat (koordiniertem Cyclohexen) und Phosphit-Liganden. Anhand eines Modelles für den Übergangszustand wird plausibel gemacht, daß dabei bevorzugt die *endo*-Form entsteht.

[59] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, Makromol. Chem. 69, 18 (1963).

[60] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969).

Für die *o*- und *m*-substituierten Phenylphosphite besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $\log(\text{exo}/\text{endo})$ und den Hammettschen σ -Werten der Substituenten R, was darauf hindeutet, daß die gefundenen Effekte in ihrem Ursprung rein elektronischer Natur sind. Trotzdem wirken sie aber letztlich über die sterische Behinderung eines der beiden möglichen Übergangszustände. Der Autor spricht von einem stereo-elektronischen Effekt. Bei *o*-Substitution werden niedrigere Werte für (*exo/endo*) gefunden als nach der Hammett-Gerade zu erwarten wäre. Dieser rein sterische Effekt zeigt wiederum, daß durch räumliche Behinderung die *exo*-Form (34) gegenüber der *endo*-Form (35) benachteiligt ist.

5. Schluß

Die Zahl der Arbeiten, in denen systematisch der Einfluß der Liganden auf die katalytische Aktivität eines Übergangsmetall-Katalysators untersucht wurde, ist noch verhältnismäßig klein. Solange eine breite experimentelle Basis fehlt, ist sicher auch eine gelegentliche Fehlinterpretation nicht ganz auszuschließen. In diesem Sinne sei dieser Fortschrittsbericht in erster Linie als Anregung verstanden. Es wäre uns eine Genugtuung, wenn durch ihn hier und dort systematische Forschung initiiert würde, die das Verständnis dieser für das gesamte Gebiet der Katalyse an Übergangsmetallen so wichtigen Zusammenhänge vertiefen helfen könnte.

Eingegangen am 24. Juni 1970 [A 804]

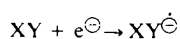
Radikal-Anionen als Zwischenstufen in der Organischen Chemie^[**]

Von N. L. Holy und J. D. Marcum^[**]

Radikal-Anionen treten in einer Vielzahl von Reaktionen der Organischen Chemie als reaktive Zwischenstufen auf. Sie ermöglichen mehrere einzigartige synthetische Umwandlungen und bieten daneben die Gelegenheit, strukturelle Beziehungen zu untersuchen. In diesem Aufsatz werden Beispiele derartiger Reaktionen zusammengefaßt und die gegenwärtigen mechanistischen Ansichten diskutiert.

1. Einleitung

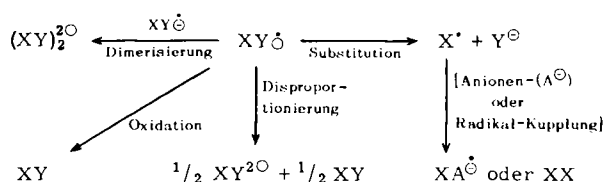
Ein Radikal-Anion entsteht durch chemische, elektrolitische oder photolytische Reduktion:



Das Minuszeichen zeigt die Anwesenheit einer negativen Ladung und damit das Vorliegen eines Ions an, während der Punkt darauf hinweist, daß diese neue Verbindungsklasse eine ungerade Anzahl von Elektronen und somit radikalischen Charakter besitzt.

Von den Systemen, die Elektronen aufnehmen können, sind die aromatischen Verbindungen am gründlichsten untersucht worden. Weiterhin hat man sich mit Alkylhalogeniden, Alkenen, Azoverbindungen, Dionen und Trionen befaßt. Zwar wurden Reaktionen, bei denen Radikal-Anionen als Zwischenstufe auftreten, schon 1867 von *Berthelot* untersucht^[1], doch sind sie erst in den letzten Jahren als solche erkannt worden.

Der vorliegende Aufsatz gibt eine Übersicht über derartige Reaktionen. Über die Erzeugung von Radikal-Anionen sind bereits Zusammenfassungen erschienen^[2,3]. Aus Schema 1 gehen die Reaktionsmöglichkeiten radikal-anionischer Zwischenstufen hervor.



Schema 1.

2. Radikal-Anionen als Zwischenstufen bei Substitutionsreaktionen

Die meisten Substitutionsreaktionen der Radikal-Anionen wurden bei aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen beobachtet. So ist schon länger bekannt, daß aromatische Nitrogruppen einige ungewöhnliche Reaktionen begünstigen. 1949 ergab sich bei Untersuchungen über die Reaktion *p*-substituierter Benzylhalo-

[*] Prof. Dr. N. L. Holy und J. D. Marcum, M.S.
Chemistry Department bzw. Department of Biology
Western Kentucky University
Bowling Green, Kentucky (USA)

[**] An Abkürzungen werden verwendet:
Et = Äthyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, Naph = Naphthalin, DME = Dimethoxyäthan, THF = Tetrahydrofuran, DMSO = Dimethylsulfoxid.

[1] M. Berthelot, Ann. Chim. 12, 1955 (1867).

[2] E. T. Kaiser u. L. Kevan: Radical Ions. Interscience, New York 1968, S. 783.

[3] M. Szwarc, Progr. Phys. Org. Chem. 6, 323 (1968).