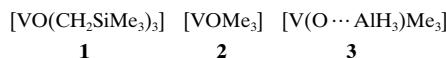


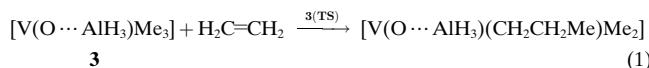
Korrelation zwischen ^{51}V -chemischer Verschiebung und Reaktivität für die Ethylen-Polymerisation bei Oxo-vanadium(V)-Katalysatoren**

Michael Bühl*

Die Polymerisation von Olefinen ist eine der wichtigsten industriellen Anwendungen der metallorganischen Katalyse.^[1] Die sowohl in homogenen als auch in heterogenen Reaktionen meistens verwendeten Katalysatoren sind vom Ziegler-Typ, d.h., sie basieren auf Ti- oder Zr-Spezies mit bestimmten Cokatalysatoren.^[2-4] Der Schlüsselschritt, der nicht geschwindigkeitsbestimmend sein muß, ist dabei die Insertion des Olefins in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Etliche derartige Reaktionen sind bekannt, und damit viele potentielle Katalysatoren für die Olefinpolymerisation. In dieser Hinsicht haben auch Vanadium-haltige Katalysatoren auf Silicaträgern Interesse hervorgerufen.^[5] Die Oxidationsstufe der aktiven Vanadionspezies wird noch diskutiert;^[5] üblicherweise werden niedervalente Substanzen angenommen, doch haben Untersuchungen an einer löslichen Modellverbindung gezeigt, daß auch Vanadium in der Oxidationsstufe V katalytisch aktiv sein kann.^[6] Bei der Zugabe von Alkylaluminium-Reagentien zeigt bereits die einfache Modellverbindung **1** eine mäßige katalytische Aktivität in der Ethylen-Polymerisation.^[7] Aus NMR-spektroskopischen Studien wurde gefolgt, daß die aluminiumorganische Verbindung im aktiven Katalysator an das Sauerstoffatom von **1** koordiniert ist.^[7]



Gestützt wurde diese Schlußfolgerung kürzlich durch die Ergebnisse von Rechnungen für die Modellsysteme **2** und **3** auf gradientenkorrigierten Niveaus der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Dabei wurde auch ein plausibler Mechanismus für eine Ethylen-Polymerisation durch **3** aufgezeigt [Gl. (1)]:^[8] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die



Insertion von Ethylen in eine V-C-Bindung, die über den Übergangszustand **3(TS)** mit angenähert quadratisch-pyramidaler Koordination um das zentrale Vanadiumatom verläuft.

Die vorliegende Studie befaßt sich ausführlicher mit der Rolle des Cokatalysators, wobei insbesondere auf die Ab-

[*] Dr. M. Bühl
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/635 6812
E-mail: buehl@oci.unizh.ch

[**] Ich danke Prof. W. Thiel für seine beständige Unterstützung. Die Rechnungen wurden auf folgenden Maschinen durchgeführt: auf einer Silicon Graphics PowerChallenge am Organisch-chemischen Institut, auf IBM-RS/6000-Workstations an der ETH Zürich (C4-Cluster) und auf einem NEC-SX4-Supercomputer am CSCS in Manno (Schweiz).

hängigkeit der berechneten Insertionsbarriere von der spezifischen Lewis-Säure eingegangen wird. Wie sich zeigt, beeinflußt die Lewis-Säure auch die chemischen Verschiebungen des Eduktkomplexes maßgeblich; dies legt nahe, daß sich aussichtsreiche Cokatalysatoren anhand der ^{51}V -NMR-Spektren ihrer Addukte, z.B. mit **1**, identifizieren lassen sollten.

Neben **3** wurden auch Modellkatalysatoren vom Typ [V(O \cdots X)Me₃] untersucht, die durch Addition folgender Lewis-Säuren X gebildet wurden: keine (**2**), Li⁺ (**4**), SbF₅ (**5**), H⁺ (**6**). Die absoluten und die Nullpunktsenergien^[9,10] der Edukte und Übergangszustände sowie die resultierenden Insertionsbarrieren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Strukturparameter der Übergangszustände sind Abbildung 1 zu entnehmen. Wie erwartet, wird für die unkatalysierte

Tabelle 1. Absolute E_{tot} und Nullpunktsenergien (ZPE, in eckigen Klammern) der Edukte und Übergangszustände der Systeme [V(O \cdots X)Me₃] + C₂H₄, Insertionsbarrieren ΔE_a (inklusive der BP86/AE1-Nullpunktskorrekturen) sowie chemische Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ der Edukte (bezogen auf [VOCl₃]).

Molekül	X	E_{tot} (Minima) ^[a,b]	E_{tot} (TS) ^[a]	$\Delta E_a^{[c]}$	$\delta(^{51}\text{V})^{[d]}$
2	–	–1139.12352 [66.0]	–1217.67283 [101.5]	22.2	1062
3	AlH ₃	–1383.34929 [78.5]	–1461.90418 [114.6]	19.1	1407
4	Li ⁺	–1146.46946 [66.7]	–1225.02605 [102.4]	17.8	1557
5	SbF ₅	–1643.87993 [74.3]	–1722.43720 [109.6]	16.9	1766
6	H ⁺	–1139.44031 [70.8]	–1218.00770 [107.3]	11.9	1911

[a] BP86/I-Niveau; absolute Energien in Hartree; ZPE in kcal mol⁻¹; jedes Minimum hat keine, jeder Übergangszustand eine imaginäre Frequenz.

[b] Für Ethylen erhält man auf demselben Niveau –78.57773 [31.2].

[c] (BP86/I + ZPE)-Niveau; in kcal mol⁻¹ [d] GIAO-B3LYP/I-Niveau für BP86/I-Geometrien.

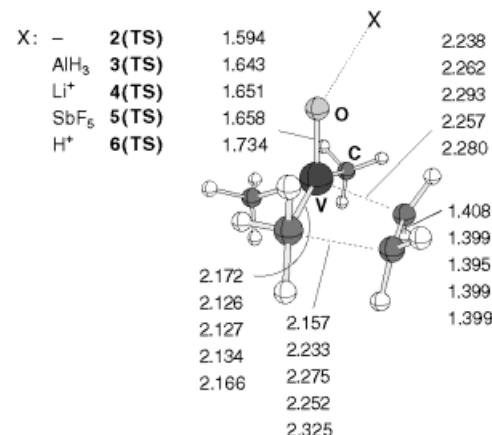


Abb. 1. Struktur des Übergangszustands für die Insertion von Ethylen in eine V-C-Bindung von **2** und entsprechenden Lewis-Addukten; wichtige Abstände sind in Å angegeben (auf dem BP86/I-Niveau optimiert).

Reaktion (d.h. ausgehend von **2**) die höchste Insertionsbarriere berechnet (22.2 kcal mol⁻¹); die Addition von AlH₃ erniedrigt die Barriere um ca. 3 kcal mol⁻¹. Die natürlichen Atomladungen^[11] und Wiberg-Bindungsordnungen^[12] in Abbildung 2 liefern Hinweise auf die Gründe für diese Absenkung: Mit zunehmender Koordinationszahl des Vanadiums, d.h. beim Übergang vom Edukt **2** zum Übergangszustand **2(TS)**, nimmt die V-O-Bindungsordnung ab und die negative Ladung am Sauerstoffatom zu. Diese beiden Effekte

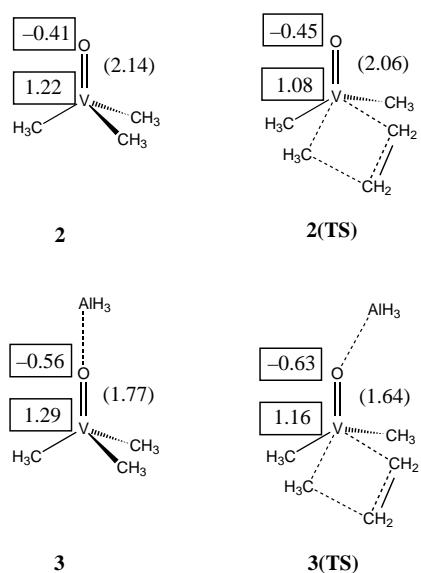


Abb. 2. Natürliche Ladungen (eingerahmt) und Wiberg-Bindungsordnungen (in Klammern) für **2**, **3** und die entsprechenden Übergangszustände der Ethylen-Insertion (aus einer Populationsanalyse der natürlichen Orbitale, BP86/I-Niveau).

sind hier relativ klein, in den entsprechenden AlH₃-Addukten jedoch deutlich ausgeprägter: Beim Übergang von **3** zu **3(TS)** erhöht sich die negative Ladung am Sauerstoffatom um 13 %, und die V-O-Bindungsordnung sinkt um 7 %. Die Lewis-Säure stabilisiert offenbar die negative Ladung des Sauerstoffatoms im Übergangszustand stärker als im Eduktkomplex und erniedrigt so die Barriere.

Folglich sollten stärkere Lewis-Säuren den Übergangszustand noch effizienter stabilisieren und die Barriere dadurch noch weiter absenken. Mit Li⁺ als Cokatalysator wird beispielsweise eine Barriere berechnet (17.8 kcal mol⁻¹), die über 1 kcal mol⁻¹ niedriger ist als die mit AlH₃ ermittelte (Tabelle 1). Ähnliche „elektrostatische Beschleunigungen“ wurden rechnerisch für pericyclische Reaktionen vorhergesagt^[13] und sind auch experimentell bekannt (z.B. werden die Geschwindigkeiten von Diels-Alder- und En-Reaktionen durch anorganische Lithiumsalze erhöht^[14]). Eine weitere Absenkung der Barriere auf 16.9 kcal mol⁻¹ wird für SbF₅ als Cokatalysator vorhergesagt. Für das nicht solvatisierte Proton, eine der stärksten vorstellbaren Säuren, beträgt die berechnete Barriere schließlich nur noch 11.9 kcal mol⁻¹. Dieses Ergebnis ist für die Chemie in Lösung von untergeordneter Bedeutung, kann aber als grobe Abschätzung einer unteren Grenze der Insertionsbarriere dienen, die mit dieser Art von Systemen erreichbar ist (man beachte, daß die Zahlenwerte nicht notwendigerweise von quantitativer Genauigkeit sind; die berechneten Trends sollten aber stimmen).

Die Komplexierung der Lewis-Säuren an das terminale Sauerstoffatom beeinflußt nicht nur die Barriere, sondern auch die chemische Verschiebung der Oxovanadium(V)-Edukte. So wird das ⁵¹V-Signal von **1** bei Koordination von Al(CH₂SiMe₃)₃ um $\Delta\delta = 370$ zu hoher Frequenz verschoben.^[7] Eine ähnlich große Entschirmung, $\Delta\delta = 345$, findet sich auch für das Modellsystem, d.h. für den Übergang von **2** zum AlH₃-Addukt **3** (siehe Tabelle 1). Darüber hinaus ergibt sich

in der Reihe der Verbindungen **4**, **5** und **6** gegenüber **2** eine sukzessive Entschirmung bis zu $\Delta\delta = 849$. Diese Entschirmung ergibt sich aus paramagnetischen Beiträgen durch die magnetisch induzierte Kopplung^[15] zwischen den besetzten V-C-bindenden MOs (ein „ σ_{VC} “ und zwei „ π_{VC} “) und dem virtuellen antibindenden Orbital „ σ_{VO} “. Letzteres wird durch Protonierung (d.h. beim Übergang von **2** zu **6**) stark stabilisiert, viel mehr als die anderen. Dadurch nimmt der energetische Abstand zwischen den MOs ab, und die resultierenden paramagnetischen Beiträge werden verstärkt.

Wie in Abbildung 3 gezeigt, beeinflußt die Lewis-Säure X $\delta^{(51)V}$ der Edukte und die Insertionsbarriere gleichartig. Zwar gibt es zwischen den beiden Eigenschaften keine strikt

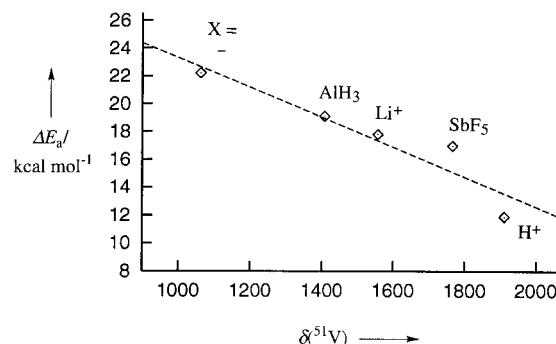


Abb. 3. Korrelation der DFT-berechneten Ethylen-Insertionsbarrieren ΔE_a (BP86/I + ZPE) und chemischen Verschiebungen $\delta^{(51)V}$ (GIAO-B3LYP/I) von [V(O · · X)Me₃]-Lewis-Säure-Addukten.

lineare Beziehung, der allgemeine Trend ist jedoch offenkundig: Eine verstärkte Entschirmung des ⁵¹V-Kerns geht mit einer Erniedrigung der Insertionsbarriere einher.

Man kennt etliche empirische Korrelationen zwischen chemischen Verschiebungen von Übergangsmetallen und kinetischen Parametern^[16] oder – in einigen Fällen – katalytischen Aktivitäten.^[17,18] Solche Korrelationen sind potentiell sehr nützlich, da Reaktivitäten neuer Verbindungen allein aus deren NMR-Spektren abgeschätzt werden können. In einigen Fällen konnten die experimentellen Befunde mittels Dichtefunktionalrechnungen reproduziert und rationalisiert werden.^[19] Die in Abbildung 3 zusammengefaßten Ergebnisse sind die erste theoretische Vorhersage einer solchen NMR/Reaktivitäts-Korrelation. Auf das experimentelle System **1** übertragen, legt diese nahe, daß die Aktivität in der Ethylen-Polymerisation durch stärkere Lewis-Säuren als die bisher verwendeten^[7] erhöht werden könnte. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß ein „Screening“ geeigneter Cokatalysatoren mittels ⁵¹V-NMR-Spektroskopie ihrer Komplexe mit **1** möglich sein sollte:^[20] Die Komplexe, in denen der ⁵¹V-Kern am stärksten entshirmt ist, sollten die reaktivsten Katalysatoren sein. Wenn die untere Grenze der Ethylen-Insertionsbarriere bei etwa 12 kcal mol⁻¹ liegt, wie für **6** berechnet (d.h. mit H⁺ als Cokatalysator), können von **1** abgeleitete Katalysatoren wahrscheinlich nicht die hohe Aktivität der Zirconocene vom Kaminsky-Typ erreichen; für diese wurden Barrieren für die Kettenfortpflanzung von etwa 7 kcal mol⁻¹ abgeschätzt.^[21] Eine experimentelle Prüfung, ob die katalytische

Aktivität von **1** durch geeignete Cokatalysatoren erhöht werden kann und ob sich die NMR/Reaktivitäts-Korrelation von Abbildung 3 bestätigen lässt, wäre dennoch interessant (vorausgesetzt, daß mögliche Probleme mit der Löslichkeit und Stabilität der potentiellen Katalysatoren überwunden werden können).

Eingegangen am 9. Juli 1997 [Z 10658]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Homogene Katalyse • NMR-Spektroskopie • Polymerisation • Vanadium

- [1] a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1,2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; b) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049–1067.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–566.
- [3] J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [4] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [5] Siehe beispielsweise: F. J. Karol, K. J. Cann, B. E. Wagner in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, New York, **1988**, S. 149.
- [6] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5886–5887.
- [7] F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics* **1993**, *12*, 958–963.
- [8] M. Bühl, F. A. Hamprecht, *J. Comput. Chem.*, im Druck.
- [9] Methode für die Geometrieoptimierung: gradientenkorrigiertes Austausch-Korrelations-Funktional von Becke (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100) und Perdew (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; *ibid.* **1986**, *34*, 7406), abgekürzt BP86, und Basis I, d.h. Wachters' (14s11p6d)/[8s7p4d]-Allelektronen-Basis – erweitert um eine zusätzliche diffus d- und zwei 4p-Funktionen – für V (A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036; P. J. Hay, *ibid.* **1977**, *66*, 4377–4384), relativistisches Pseudopotential für 64 Elektronen zusammen mit dem (4s4p)/[2s2p]-Valenz-Double-Zeta-Basisatz für Sb (A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441), erweitert um eine d-Polarisationsfunktion mit Exponent 0.211, sowie die Standard-6-31G*-Basis für alle übrigen Elemente (z.B. W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**). Nullpunkt Korrekturen wurden mit harmonischen Schwingungsfrequenzen aus analytischen oder numerischen zweiten Ableitungen errechnet. Es ist bekannt, daß diese Art Dichtefunktionale verlässliche Beschreibungen von Geometrien, Schwingungen und Energien von Übergangsmetallkomplexen liefert (siehe z.B. T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743–761).
- [10] Magnetische Abschirmkonstanten wurden mit der GIAO(Gauge-Including-Atomic-Orbitals)-DFT-Methode berechnet, wie sie im Gaussian-94-Programm (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Pittsburgh, PA, 1995) implementiert ist (J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509), unter Verwendung von Basis I und Beckes Dreiparameter-DFT/Hartree-Fock-Hybrid-Funktional für den Austausch (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5642), zusammen mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789), abgekürzt B3LYP, sowie den BP86/I-Geometrien. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu $[\text{VOCl}_3]$ angegeben, dem experimentellen Standard, für den sich auf dem gleichen Niveau eine absolute Abschirmkonstante von $\sigma = -2317$ errechnet.^[8] Es ist nicht zwingend notwendig, daß Geometrieoptimierungen und Berechnungen der chemischen Verschiebungen auf dem gleichen Niveau durchgeführt werden. Bei der Berechnung von gewissen chemischen Verschiebungen für Übergangsmetalle hat sich das B3LYP-Funktional gegenüber anderen als überlegen erwiesen (M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 251–257); siehe auch Lit.^[8].
- [11] Aus der Populationsanalyse der natürlichen Orbitale; Übersicht: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [12] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [13] a) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830–1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760–1763; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11529–11535.
- [14] Siehe beispielsweise: G. Facita, P. Righetti, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9091–9102.
- [15] Zum Ursprung paramagnetischer Beiträge siehe z.B.: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165–262; eine Illustration für Übergangsmetallkomplexe findet sich z.B. in: Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3359–3367.
- [16] Beispiele: a) P. DeShong, D. R. Sidler, P. J. Rybczynski, A. A. Ogilvie, W. von Philipsborn, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5432–5437; b) M. Koller, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1992**, *11*, 467–468; c) M. Koller, Doktorarbeit, Universität Zürich, **1993**; d) E. J. Meier, W. Kozminski, A. Linden, P. Lustenberger, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 2469–2477.
- [17] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 231–249.
- [18] R. Fornika, H. Görls, B. Seeman, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479–1480.
- [19] a) M. Bühl, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 742–754; b) M. Bühl, *Organometallics* **1997**, *16*, 261–267.
- [20] Die NMR-Spektren sollen nicht dazu dienen, mögliche Cokatalysatoren nach ihrer Lewis-Säure-Stärke zu ordnen, sondern dazu, sicherzugehen, daß stabile Komplexe gebildet werden.
- [21] J. C. W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci. A* **1988**, *26*, 2369–2380.

Rutheniumcarbene in Makrocyclen: Kohlenmonoxid-induzierte Carbenwanderung vom Metall zum Liganden**

Alain Klose, Euro Solari, Carlo Floriani,*
Silvano Geremia und Lucio Randaccio

Das Potential von Metall-Carben-Einheiten^[1] in makrocyclischen Strukturen ist noch weitgehend unerforscht, sieht man von einigen bemerkenswerten Metallporphyrinen ab. Dies gilt vor allem für Eisen^[2] und – besonders überraschend – für Ruthenium,^[3] da Rutheniumcarbene, die an konventionelle Hilfsliganden gebunden sind, in letzter Zeit eine große Bedeutung für katalytische Metathesereaktionen erlangt haben.^[4]

Wir berichten hier über Rutheniumcarbeneinheiten, die an leicht zugängliches Tetramethyldibenzotetraazaannulen

[*] Prof. Dr. C. Floriani, A. Klose, Dr. E. Solari

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. +21/6923905

E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

Dr. S. Geremia, Prof. Dr. L. Randaccio
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste
I-34127 Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Nr. 20-46590.96) und von Ciba Specialty Chemicals (Basel, Schweiz) gefördert.