

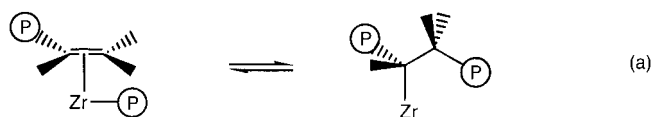
# Katalytische Hydrogenolyse von Polyethylen und Polypropylen bei niedrigen Temperaturen und Drücken durch ein Zirkoniumhydrid auf Alumokieselgel – ein Schritt in Richtung Polyolefin-Abbau durch Umkehr der Ziegler-Natta-Polymerisation

Véronique Dufaud\* und Jean-Marie Basset\*

Ziegler und Natta entdeckten in den fünfziger Jahren die Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Ethylen und Propylen.<sup>[1]</sup> Seitdem gab es zahlreiche Anwendungen und eine hohe Produktion dieser Polyolefine. Heutzutage sind sie im täglichen Leben allgegenwärtig, und die Auswirkungen auf die Umwelt dürfen nicht länger unterschätzt werden. Die Lösung dieses Problems durch katalytische Methoden bei niedrigen Temperaturen und Drücken ist noch nicht bekannt.<sup>[2]</sup> Die wissenschaftlichen Gründe für diesen Mangel an Lösungen lassen sich in zwei Kategorien einteilen: das inerte Verhalten dieser Polyolefine und die thermodynamischen Beschränkungen bei der Umkehr der Ziegler-Natta-Polymerisation.

Obwohl sie aus Olefinen hergestellt werden, haben Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, keinen „olefinischen“ Charakter und entsprechen in ihrem chemischen Verhalten eher den Paraffinen. Die langkettigen „paraffinischen“ Polymere sind extrem inert und es gibt keinen einfachen Weg, sie selektiv, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, in brauchbare Produkte zu überführen.

Es wäre faszinierend, Polyolefine in Olefinoligomere oder -monomere umzuwandeln, was, gemäß dem Prinzip der Mikroreversibilität, aus mechanistischer Sicht theoretisch möglich ist. Die Insertion eines Olefins in eine Metall-Alkyl-Bindung, der Schlüsselschritt der Ziegler-Natta-Polymerisation,<sup>[3]</sup> kann als mikroskopische Umkehr des  $\beta$ -Alkyl-Transfers angesehen werden [Gl. (a), die Polymerkette ist als



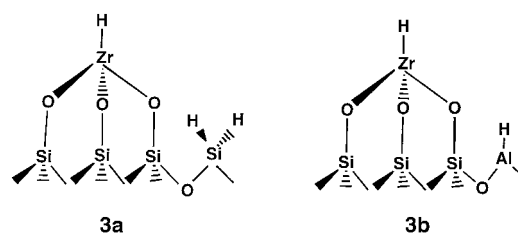
P im Kreis dargestellt.].<sup>[4]</sup> Da jedoch diese Umwandlung bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch nicht möglich ist, muß ein Weg gefunden werden, dieses Problem zu umgehen.

Wir berichten hier, daß es mit einem Zirkoniumhydrid auf Alumokieselgel möglich ist, Ethylen oder Propylen zu polymerisieren.<sup>[5]</sup> Außerdem zeigen wir, daß derselbe Katalysator, der die Polymerisation ermöglicht, in einer Wasserstoffatmosphäre alle C-C-Bindungen von Polyethylen oder Polypropylen spalten kann, wobei gesättigte Oligomere,

Diesel oder schließlich Methan, Ethan und andere kurzketige Alkane entstehen.

Wir haben vor wenigen Jahren einen Katalysator entdeckt, der unter Wasserstoffeinwirkung die katalytische Spaltung von C-C-Bindungen einfacher Alkane ermöglicht. Dieser Katalysator ist ein genau definiertes Zirkoniummonohydrid auf Kieselgel ( $(\equiv\text{SiO})_3\text{Zr-H}$  (**1**)),<sup>[6-8]</sup> das wir durch metallorganische Oberflächenchemie erhielten.<sup>[9]</sup> Das stark elektrophile<sup>[10]</sup> **1** spaltet bei niedrigen Wasserstoffdrücken (weniger als 1 atm) und moderaten Temperaturen (meist zwischen 25 und 150 °C) die C-C-Bindungen von Propan, Butanen und Pentanen, nicht jedoch von Ethan.<sup>[11, 12]</sup> Da Polyolefine lediglich lange Ketten von Kohlenwasserstoffen sind, sollte die katalytische Spaltung der C-C-Bindungen dieser Kohlenwasserstoffe durch unser Zirkoniumhydrid auf Kieselgel oder durch noch stärker elektrophile Zirkoniumhydride möglich sein.

Um das gebundene Zirkoniumhydrid noch elektrophiler zu gestalten, haben wir Tetraneopentylzirkonium mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche eines bei 500 °C partiell dehydroxylierten Alumokieselgels (Alumokieselgel<sub>500</sub>) zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht eine Oberflächen-Spezies, die als  $(\equiv\text{SiO})\text{ZrNp}_3$  **2** formuliert werden kann. Die Reaktion von **2** mit  $\text{H}_2$  bei 150 °C liefert ein an Alumokieselgel gebundenes Zirkoniumhydrid. Zusätzlich enthält die Oberfläche Siliciumdihydrid und Aluminiumhydrid. Aus der Kenntnis der Struktur von **1**, in der das Zirkonium an reines Kieselgel gebunden ist, schlagen wir für das Zirkoniumhydrid auf Alumokieselgel zwei Strukturen vor (Schema 1): Eine kann



Schema 1. Vorgeschlagene Strukturen für **3**.

als  $(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}$  **3a** formuliert werden, in dem das Zirkoniumhydrid als Monohydrid vorliegt und durch drei kovalente Bindungen an Alumokieselgel gebunden ist. Dies wurde schon für die Bindung an reines Kieselgel durch verschiedene Techniken nachgewiesen, unter anderem durch EXAFS.<sup>[8]</sup> In der zweiten Struktur **3b**, die der ersten sehr ähnlich ist, befinden sich nahe den Zirkoniumatomen Aluminiumhydridgruppen. Das Zirkonium ist hier elektrophiler als in der Verbindung, in der es an reinem Kieselgel gebunden ist.

Setzt man **3** bei Raumtemperatur einem Ethylen Druck von 200 torr aus, so verschwindet die Bande der  $\nu(\text{Zr-H})$ -Schwingung bei 1635  $\text{cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum des Festkörpers (Abb. 1a und b). Gleichzeitig erscheinen sehr intensive Banden bei 2970–2850  $\text{cm}^{-1}$  und 1380  $\text{cm}^{-1}$ , die für Polyethylen charakteristisch sind.<sup>[13]</sup> Der gleiche Katalysator vermag bei Raumtemperatur Propylen zu polymerisieren, wie infrarotspektroskopisch bewiesen werden konnte (intensive charakteristische Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\delta(\text{C-H})$ -Schwingungen von Polypropylen wurden beobachtet).<sup>[13]</sup>

[\*] Dr. V. Dufaud, Dr. J.-M. Basset  
Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface  
UMR 9986, CNRS-CPE Lyon  
43 boulevard du 11 Novembre 1918  
69616 Villeurbanne Cédex (Frankreich)  
FAX: (+33) 472431793  
E-mail: basset@coms1.cpe

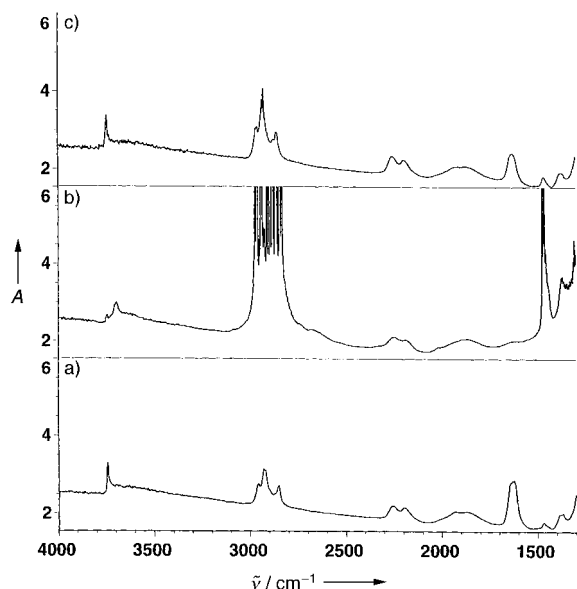


Abb. 1. IR-Spektren von **3**. a) reines **3**; b) nach 12 h bei RT unter Ethylen (200 torr); c) nach weiteren 12 h bei 150°C unter H<sub>2</sub> (300 torr).

Die Polymere bilden sich durch die Insertion von Ethylen oder Propylen in die Zr-H-Bindung, gefolgt von der sich wiederholenden Insertion des Monomers in die resultierenden Zr-alkyl-Bindungen.<sup>[14]</sup> Wurde das dabei an Zirconium auf Alumokieselgel gebundene Polyethylen 12 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 300 torr auf 150°C erhitzt, so wurde es hydrogenolytisch gespalten, wie durch Infrarotspektroskopie, Gaschromatographie/Massenspektroskopie und andere Untersuchungen gezeigt werden konnte. So nahmen die sehr intensiven Banden im Infrarotspektrum bei 2970–2850 cm<sup>-1</sup> und 1380 cm<sup>-1</sup> (entsprechen der  $\nu$ (C-H)- und  $\delta$ (C-H)-Schwingung von Polyethylen) mit der Zeit stark ab, während die Bande der  $\nu$ (Zr-H)-Schwingung bei 1635 cm<sup>-1</sup> erneut auftrat (Abb. 1 c). Es wurden nur Methan, Ethan und höhere Alkane in der Gasphase nachgewiesen, was darauf hindeutet, daß unter diesen Bedingungen alle C-C-Bindungen des Polymers nach und nach gespalten werden. Nach 15 Stunden konnten nur noch Methan und Ethan beobachtet werden. An Zirconium auf Alumokieselgel gebundenes Polypropylen lieferte ähnliche Ergebnisse. Der Katalysator **3** ist unter geeigneten Bedingungen offensichtlich in der Lage, sowohl

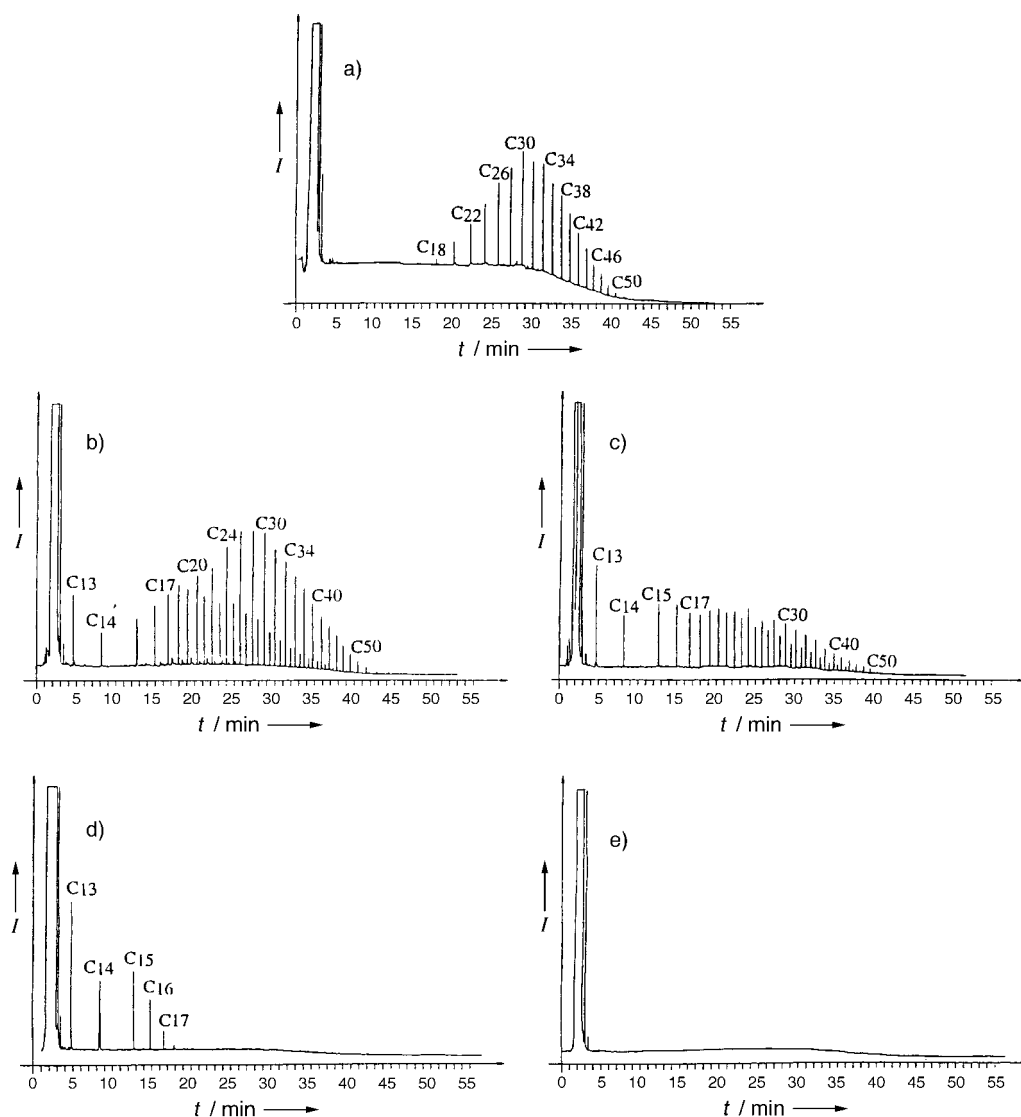


Abb. 2. Gaschromatographische Bestimmung der Oligomerzusammensetzung. a) Ausgangspolyethylen; b) nach 1 h; c) nach 2 h; d) nach 5 h; e) nach 62 h Reaktionszeit.

die Olefinpolymerisation, als auch die hydrogenolytische Spaltung des entstandenen Polymers zu katalysieren.

Eine naheliegende Anwendung dieser Hydrogenolyse war daher, kommerzielle Polyolefine unter analogen Bedingungen abzubauen. Zunächst wurde Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht ( $C_{18}$  bis  $C_{50}$ , Abb 2 a) bei  $150^\circ\text{C}$  unter einer Atmosphäre Wasserstoffdruck mit dem Katalysator **3** unterschiedlich lang in Berührung gebracht. Wie in den Abbildungen 2 und 3 zu sehen ist, wurde dabei das Polymer

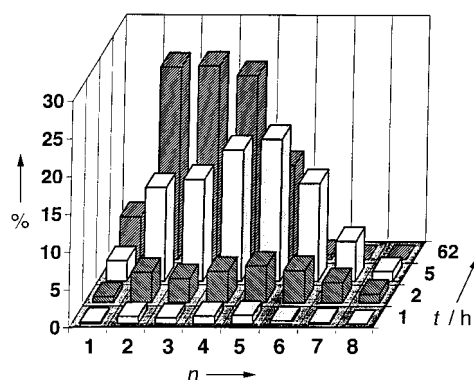
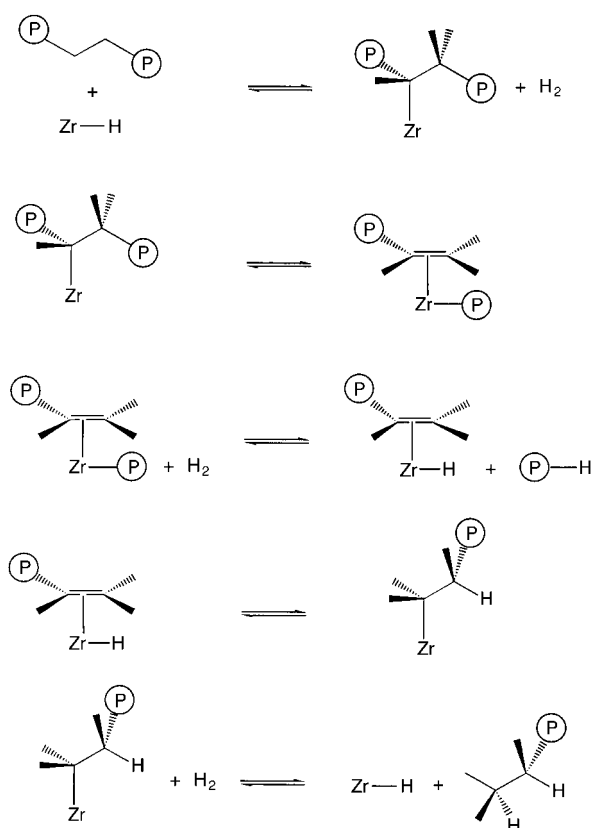


Abb. 3. Produktverteilung kurzkettiger Alkane  $C_nH_{2n+2}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$ .

abgebaut, und die Produktverteilung hing von der Reaktionsdauer ab. Nach einer Stunde waren 5 % des Polyethylens zu leichten Alkanen abgebaut. Die Verteilung der Oligomere unterlag einer deutlichen Änderung (Abb. 2b), der Anteil der kurzkettigen Oligomere (insbesondere unterhalb von  $C_{18}$ ) nahm zu. Dies zeigt, daß das C-C-Gerüst des Polyethylens gespalten wurde. Desweiteren fanden sich in der Fraktion zwischen  $C_{18}$  und  $C_{50}$ , die im Ausgangspolymer nur Verbindungen mit geraden Kohlenstoffzahlen enthielt, nunmehr neue Peaks für Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl, was darauf hinweist, daß das Zirkoniumhydrid statistisch gesehen alle C-C-Bindungen im Polymer spaltet. Nach zwei Stunden waren 25 % des Ausgangspolymers zu kurzkettigen Alkanen abgebaut ( $< C_9$ ) (Abb. 3). Oligomere mit gerader Kohlenstoffzahl waren fast im gleichen Ausmaß wie Oligomere mit ungerader Kohlenstoffzahl enthalten, die Molekulargewichtsverteilung war vergrößert und zu leichteren Oligomeren verschoben (Abb. 2c). Nach fünf Stunden war nur noch ein Bruchteil der Oligomere zwischen  $C_{10}$  und  $C_{17}$  (entsprechen den Kohlenwasserstoffen im Diesel) vorhanden (Abb. 2d). 84 % des Ausgangspolymers war bereits zu leichten Alkanen abgebaut ( $C_1$  bis  $C_9$ ) (Abb. 3). Betrug die Reaktionszeit 62 Stunden, so war das ursprüngliche Polyethylen vollständig zu leichten Alkanen abgebaut (Abb. 2e und 3). Die Reaktionsdauer beeinflusst also die Produktverteilung der entstehenden Oligomere und leichteren Alkane. Im Bereich der Alkane mit weniger als neun Kohlenstoffatomen erhält man bei geringem Umsatz hauptsächlich Pentane und Hexane, während bei größerem Umsatz Methan und Ethan die Hauptprodukte sind. Dies wurde aufgrund der Ergebnisse der Alkanhydrogenolyse mit ähnlichen Katalysatoren auch erwartet.<sup>[11]</sup> Insgesamt ermöglicht der Katalysator **3** also die Spaltung von Polyethylen unter geringem Wasser-

stoffdruck und bei moderater Temperatur. Weitere Experimente mit Low-density-Polyethylenen höheren Molekulargewichts ( $M$ : 125 000) lieferten ähnliche Ergebnisse: 100 % Umwandlung des Polyethylens bei 150 °C zu gesättigten Oligomeren nach fünf Stunden und zu kurzkettigen Alkanen nach zehn Stunden. Der Katalysator **3** war ebenso in der Lage, bei etwa 190 °C unter Wasserstoff ohne Lösungsmittel kommerzielles isotaktisches Polypropylen ( $M$ : 250 000) zu spalten. So wurden 40 % des Polypropylens nach 15 Stunden bei 190 °C zu kurzkettigen Alkanen abgebaut (Methan 11.6 %, Ethan 5.7 %, Propan 6.2 %, Butan 7.2 %, Pentan 6 %, Hexan 2.8 %, Heptan 0.5 %). Außerdem konnte die Reaktion auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden, das unter diesen Bedingungen nicht der Hydrogenolyse unterliegt, z.B. Decalin.<sup>[15]</sup> Decalin wurde gewählt, da es durch sterische Hinderung nicht der  $\beta$ -Alkyl-Eliminierung unterliegt.

Unsere Vorstellungen über den Mechanismus derartiger Polymerisations/Hydrogenolyse-Reaktionen basieren auf bereits bekannten elementaren Schritten der metallorganischen Chemie, hauptsächlich auf dem Gleichgewicht Insertion  $\rightleftharpoons \beta$ -Alkyl-Transfer. Der  $\beta$ -Alkyl-Transfer, die mikroskopische Umkehr der Olefin-Insertion, ist für sich allein thermodynamisch ungünstig. Auf Grund unserer Beobachtungen schlagen wir jedoch vor, daß die nachfolgende Hydrierung der olefinischen Doppelbindung den gesamten Prozeß des „hydrogenolytischen Polymer-Abbaus“ exotherm macht (Schema 2).



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Hydrogenolyse von Polyethylen.

Der erste Schritt (Schema 2, erste Gleichung) ist eine einfache, unselektive Aktivierung einer C-H-Bindung der Polymerkette, die durch Metathese zwischen dieser  $\sigma$ -Bindung und der Zr-H-Bindung unter Freisetzung von Wasserstoff abläuft. Eine derartige Aktivierung ist inzwischen sowohl für frühe Übergangsmetalle mit  $d^0$ -Konfiguration,<sup>[16]</sup> als auch für Zirconiumhydrid auf Kieselgel<sup>[8, 11]</sup> gut bekannt. Das Polymer ist danach über eine  $\sigma$ -Bindung an das Zirconiumatom gebunden. Ein Beweis dafür, daß die C-H-Aktivierung und somit auch die Bindung des Polymers an das Zirconium unselektiv verlaufen, ist, daß sowohl bei geringen Umsätzen als auch in allen anderen von uns beschriebenen Fällen durch die statistische Spaltung der C-C-Bindungen der Polymerkette immer nur kleine Mengen Methan oder Ethan entstehen. Dies zeigt, daß die C-H-Bindungen an den Kettenenden gegenüber denen in der Kette nicht bevorzugt angegriffen werden. Sobald die Polymerkette mit dem Zirconium verbunden ist, erfolgt ein  $\beta$ -Alkyl-Transfer (Schema 2, zweite Gleichung), wodurch eine Seite der Polymerkette durch eine  $\sigma$ -Bindung und die andere Seite durch eine  $\pi$ -Bindung der endständigen Doppelbindung an das Metall gebunden werden. In den weiteren Schritten (Schema 2, dritte bis fünfte Gleichung) werden beide Polymerketten abgespalten, indem die Zr-C- $\sigma$ -Bindung hydrogenolytisch gespalten, die endständige Doppelbindung hydriert und die daraus resultierende Zr-C- $\sigma$ -Bindung ebenfalls hydrogenolytisch gespalten werden.

### Experimentelles

Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 550PT-, die CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (75.47 Mhz) mit einem Bruker MSL-300-Spektrometer aufgenommen. Die 90°-<sup>1</sup>H-Pulslänge war 5  $\mu$ s, die Kontaktzeit 15 ms und die Verzögerung 2 s. ZrNp<sub>4</sub> wurde entsprechend der Literatur hergestellt.<sup>[17]</sup> Alle Manipulationen wurden entweder in einer Glovebox oder mit Hochvakuumtechnik durchgeführt. Kurzkettige Alkane wurden gaschromatographisch an einer Fused-silica-Kapillarkolonne (CHROMPACK - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl; 50 m  $\times$  0.32 mm) analysiert. Oligomere wurden aus der Reaktionslösung mit heißem Decalin extrahiert und gaschromatographisch bestimmt (Kapillarkolonne HT5 0.1 mm; 12 m; 22 mm innerer Durchmesser, ausgekleidet mit Aluminiumoxid). Abbildung 2 zeigt typische Chromatogramme.

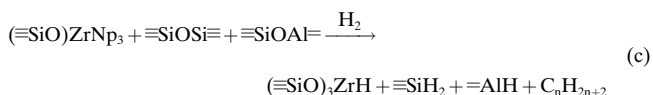
( $\equiv$ SiO)ZrNp<sub>3</sub>: Die Reaktion zwischen ZrNp<sub>4</sub> und den Oberflächen-Silanolgruppen eines deuterierten Alumokieselgels (Ketjen, 25% Al, 375 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dehydroxyliert bei 500 °C) lieferte eine Zirconium-Alkyl-Spezies an der Oberfläche, wobei 1 mol [D<sub>1</sub>]2,2-Dimethylpropan pro mol gebundenem Zirconium freigesetzt wurden [Gl. (b)]. Die Oberflächen-



Spezies wurde durch analytische und spektroskopische Techniken charakterisiert. Wir schlagen als Struktur ( $\equiv$ SiO)ZrNp<sub>3</sub> **2** vor, in der drei Neopentyl-Liganden an das Zirconiumatom  $\sigma$ -koordiniert sind und letzteres durch eine kovalente Bindung zu Sauerstoff an die Oberfläche gebunden ist. **2**: Elementaranalyse: C:Zr = 14 (erwarteter Wert: 15); IR:  $\bar{\nu}$  = 2949 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 2900 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ), 2865 ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 2822 ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ), 1467 ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ), 1362 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ); CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 33.1 ppm (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 94.5 ppm (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Deuterolyse von **2** ergab 2.7 mol [D<sub>1</sub>]2,2-Dimethylpropan (erwarteter Wert: 3), nach der Polymerisation lieferte die Deuterolyse von **2** 2.16 mol [D<sub>1</sub>]2,2-Dimethylpropan (erwarteter Wert für den Fall, daß die Polymerisation an allen Zirconiumatomen abläuft: 2).

( $\equiv$ SiO)<sub>3</sub>ZrH: Die Behandlung von **2** mit H<sub>2</sub> bei 150 °C liefert ein an Alumokieselgel gebundenes Zirconiummonohydrid. Gleichzeitig werden

auf der Oberfläche auch Siliziumdihydrid und zum Teil Aluminiumhydrid gebildet [Gl. (c)]. Die Reaktion wurde infrarotspektroskopisch verfolgt.



Die breite Bande der  $\nu(\text{Zr-H})$ -Schwingung bei 1635 cm<sup>-1</sup> verschwand unter D<sub>2</sub> und wurde unter H<sub>2</sub> quantitativ wieder hergestellt. Die  $\nu(\text{Al-H})$ -Bande wurde als sehr schwaches Signal bei 1933 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die  $\nu(\text{Si-H})$ -Schwingungen lagen bei 2260 und 2189 cm<sup>-1</sup>.<sup>[8]</sup>

Polymerisation von Ethylen und Propylen und hydrogenolytische Depolymerisation der entstandenen Polymere: Diese Reaktionen wurden infrarotspektroskopisch verfolgt. Das Monomer (Ethylen oder Propylen) wurde bei einem Druck von 200 torr in der Infrarotzelle bei Raumtemperatur 2 h mit **3** zur Reaktion gebracht. Das überschüssige Monomer wurde anschließend innerhalb von 4 h im Vakuum entfernt. Das an das Zirconium auf dem Alumokieselgel gebundene Polymer wurde dann 12 h bei einem Wasserstoffpartialdruck von 300 Torr auf 150 °C erhitzt.

Hydrogenolyse von Polyethylen: Für die kinetischen Untersuchungen wurde ein niedermolekulares Polyethylen mit einer „breiten“ Molekulargewichtsverteilung (Oligomere von C<sub>20</sub> bis C<sub>50</sub>, enthalten sind nur Verbindungen mit geradzahligem Kohlenstoffgerüst, vgl. Abb. 2a) eingesetzt. In einem typischen Experiment wurden 70 mg **3** (3 Gew.-% Zr, 0.023 mmol Zr) in einem Glasreaktor mit einem Volumen von 482 mL vorgelegt und 115 mg Polyethylen (entsprechen 8 mmol Methyleinheiten) unter Inertgasatmosphäre zugefügt. Dann wurde bei Raumtemperatur ein Wasserstoffdruck von 10<sup>5</sup> Pa eingestellt (entspricht 19.7 mmol H<sub>2</sub>) und die Mischung mehrere Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Hydrogenolyse wurde analog mit LD-Polyethylen ( $M = 125000$ ) von Aldrich durchgeführt. Die Umsetzung zu kurzkettigen Alkanen (C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>) ergab sich aus dem Verhältnis der Anzahl der Mole Kohlenstoff in den Produktfraktionen (C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>) geteilt durch die Anzahl der Mole Kohlenstoff im eingesetzten Polymer. Letztere wurde erhalten, indem die eingesetzte Masse des Polymers durch 14 geteilt wurde. Die Umsetzung zu einem bestimmten Produkt (C<sub>n</sub>) wurde analog aus der Anzahl der Mole Kohlenstoff in der Produktfraktion (C<sub>n</sub>) dividiert durch die Anzahl der Mole Kohlenstoff im eingesetzten Polymer erhalten.

Hydrogenolyse von Polypropylen: Die Untersuchungen wurden mit einem Polypropylen von Aldrich ( $M = 250000$ ) durchgeführt. Gemäß der oben beschriebenen Prozedur wurde Polypropylen 15 h bei 190 °C umgesetzt. 40 Mol.-% des eingesetzten Polymers wurden dabei zu kurzkettigen Alkanen (Methan 11.6%, Ethan 5.7%, Propan 6.2%, Butan 7.2%, Pentan 6.0%, Hexan 2.8%, Heptan 0.5%) abgebaut.

Eingegangen am 7. November 1997 [Z11127]

**Stichwörter:** Depolymerisationen • Hydrierungen • Polymerisationen • Ziegler-Natta-Polymerisationen • Zirconium

- [1] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 543; b) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DE-B **1960**; c) G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708; d) G. Natta (Montecatini Corp.), US-A 3 715 344, **1972**, [*Chem. Abstr.*, **1973**, 148 866t].
- [2] a) P. L. Beltrame, P. Carniti, *Poly. Degrad. Stab.* **1989**, 26, 209; b) Y. Ishihara, H. Nanbu, T. Ikemura, *Fuel* **1990**, 69, 978; c) T. Hirota, F. N. Fagan, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1992**, 57, 161; d) F. Dawans, *Inf. Chim.* **1994**, 356, 85–92; e) F. Dawans, *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1992**, 47, 837; f) J. Shabtai, X. Xiao, W. Zmierczak, *Energ. Fuels* **1997**, 11, 76–87.
- [3] Mechanismus der Polymerisation mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren: a) P. Corradini in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4 (Hrsg.: Sir G. Allen), Pergamon, Oxford, **1988**, S. 40; b) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80; c) E. J. Arlman, P. J. Cossee, *ibid.* **1964**, 3, 99; d) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; Mechanismus der Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren: e) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875; f) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390; g) R. F.

- Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; h) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57; i) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219; j) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *ibid.* **1986**, 108, 7410.
- [4]  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Alkyleliminierung: a) P. Watson, C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471; b) „Initiation of Polymerisation“: P. L. Watson, T. Herskovitz, *ACS Symposium Series* **1983**, 212, 459; c) W. Kaminsky, H. Luker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 225; d) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Res.* **1985**, 18, 51; e) E. Bunel, B. Burger, J. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 976; f) L. Schock, T. J. Marks, *ibid.* **1988**, 110, 7701; g) B. Burger, M. Thompson, D. Cotter, J. Bercaw, *ibid.* **1990**, 112, 1566; h) J. Eshuis, Y. Tan, J. Teuben, J. Renkema, *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 277; i) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1025; j) J. J. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, 11, 362; k) K. McNeill, R. A. Andersen, R. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3625; l) A. D. Horton, *Organometallics* **1996**, 15, 2675; m) L. D'ornelas, S. Reyes, F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *Chem. Lett.* **1993**, 1931.
- [5] V. Dufaud, J.-M. Basset (CPE Lyon), XF-B 958552, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 293 772y].
- [6] F. Quignard, C. Lecuyer, C. Bougault, F. Lefebvre, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 928.
- [7] a) F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1589; b) F. Quignard, C. Lecuyer, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 353.
- [8] J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J.-M. Basset, *Science* **1996**, 276, 966.
- [9] S. L. Scott, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 5.
- [10] 1 ist formal eine  $Zr^{IV}$ - $d^0$ -Verbindung mit 8 Elektronen wenn man die  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff und den Zirkoniumorbitalen nicht berücksichtigt.
- [11] C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1660.
- [12] Ein vorgeschlagener<sup>[7]</sup> Mechanismus enthält folgende Schritte: 1) Aktivierung einer C-H-Bindung des Alkans durch das stark elektrophile Zirkoniumhydrid auf der Oberfläche durch Methathese der  $\sigma$ -Bindungen, 2)  $\beta$ -Alkylwanderung unter Bildung eines (Alkyl)(olefin)zirkonium-Komplexes, 3) Hydrogenolyse des Komplexes unter Freisetzung eines Alkans und Bildung eines (Hydrido)(olefin)zirkonium-Komplexes, 4) Insertion des koordinierten Olefins in die Zr-H-Bindung, 5) Hydrogenolyse der entstandenen Alkylzirkonium-Verbindung unter Freisetzung eines Alkans und Regeneration des elektrophilen Zirkoniumhydrids. Mit Ethan wurde keine Hydrogenolyse beobachtet, da keine  $\beta$ -ständige Alkylgruppe vorhanden ist.
- [13] IR-Daten von Polyethylen und Polypropylen: C. Pouchert in *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, **1981**, 3. Ausg.
- [14] Die Polymerisation von Ethylen und Propylen durch Zirkoniumhydride auf Aluminiumoxid ist gut bekannt: a) A. M. Pyle, K. J. Jens, *J. Mol. Catal.* **1986**, 38, 337; b) V. A. Zakharov, Y. A. Ryndin, *ibid.* **1989**, 56, 183; c) J. P. Candlin, H. Thomas, *Adv. Chem. Ser.* **1976**, 132, 212; d) Y. I. Yermakov, V. A. Zakharov in *Coordination Polymerization* (Hrsg.: J. C. Chien), Academic, New York, **1975**, S. 91; e) V. A. Zakharov, V. K. Dudchenko, A. I. Minkov, O. N. Efrimov, L. G. Khomyakova, V. P. Babenko, Y. I. Yermakov, *Kinet. Catal.* **1976**, 17, 643; f) V. A. Zakharov, Y. I. Yermakov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, 19, 67; g) L. E. Firment, *J. Catal.* **1983**, 82, 196; h) P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 653.
- [15] S. Reyes, G. P. Nicolai, J.-M. Basset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) D. R. McAlister, D. K. Erwin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5966; b) J. E. Bercaw, *Adv. Chem. Ser.* **1978**, 167, 136; c) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [17] S. A. King, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3771.

## Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wasser und Pyrazin\*\*

Walther Caminati,\* Laura B. Favero, Paolo G. Favero, Assimo Maris und Sonia Melandri

Wasserstoffbrückenbindungen, an denen aromatische Ringe beteiligt sind, insbesondere Stickstoff-Heterocyclen, sind von fundamentaler Bedeutung in der Natur. Sie sind z.B. entscheidend für die Basenpaarung von Oligonucleotiden und bestimmen die Tertiärstruktur und die Funktionen von Biopolymeren. Da all diese Prozesse in wässrigem Milieu ablaufen, sind die Wechselwirkungen mit Wasser besonders interessant.<sup>[1]</sup> Obwohl seit vielen Jahren vermutet wird, daß die  $\pi$ -Elektronenwolke aromatischer Ringe ein Acceptor für Wasserstoffbrückenbindungen sein kann, wurde das Wasserstoffatom in einem durch Überschallstrahl-Expansion erhaltenen 1:1-Komplex aus Benzol und Wasser anhand von Rotationsspektren eindeutig lokalisiert.<sup>[2, 3]</sup> Demnach befindet sich das Wassermolekül oberhalb der Ringebene des Benzols und führt eine annähernd freie innere Rotation aus, wobei beide Wasserstoffatome auf die  $\pi$ -Elektronen gerichtet sind. Da aromatische Stickstoffheterocyclen wesentliche Bestandteile von Proteinen und Nucleotiden sind, hielten wir es für interessant, die Art der Wechselwirkungen solcher Verbindungen mit Wasser zu untersuchen. Über Rotationsübergänge bei Pyridin/Wasser wurde bereits berichtet, aber das Forschungsprojekt wurde eingestellt.<sup>[4]</sup> Obwohl Pyrimidin der häufigste aromatische Sechsering in der Natur ist, wählten wir Pyrazin (Prz) als Prototyp, weil in diesem Fall in der Aren/Wasser-Mischung nur das Spektrum des Komplexes beobachtbar ist, da Prz kein Rotationsspektrum liefert (das elektrische Dipolmoment  $\mu$  ist bedingt durch die Molekülsymmetrie gleich Null). Hinweise auf die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Prz- und Wassermolekülen wurden aus dem Elektronenspektrum in Lösung<sup>[5]</sup> und in einer Argonmatrix<sup>[6]</sup> erhalten, während intensive Bemühungen, die Bildung eines solchen Komplexes in einer Überschallstrahl-Expansion nachzuweisen, erfolglos waren.<sup>[7]</sup> Die Position des Wasserstoffatoms ist noch nicht genau bestimmt worden, allerdings deutet die Blauverschiebung des  $n$ - $\pi^*$ -Übergangs stark darauf hin, daß das Wasserstoffatom an das Stickstoffatom gebunden ist. Der Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die elektronischen Molekülspektren des Prz/Wasser-Komplexes und von Prz in Lösung wurde theoretisch von Zeng et al. untersucht.<sup>[8]</sup> In allen Fällen beruhte die Interpretation der experimentellen Spektren auf der Annahme einer linearen Geometrie für die O-H...N-Bindung. Zur Untersuchung der Rotationsspektren von

[\*] Prof. W. Caminati, Prof. P. G. Favero, Dr. A. Maris, Dr. S. Melandri  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell'Università  
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Fax: (+39) 51-259456  
E-mail: CAMINATI@CIAM.UNIBO.IT  
Dr. L. B. Favero  
Istituto di Spettroscopia Molecolare del C.N.R.  
Via Gobetti 101, I-40129 Bologna (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica sowie vom C.N.R. gefördert. Wir danken A. Millemaggi für technische Hilfe.