

Regioselektive Oligomerisation von 1-Hexen mit kationischen Bis(phenolato)-Metallkatalysatoren der Gruppe 4: Umschaltung zwischen 1,2- und 2,1-Insertion**

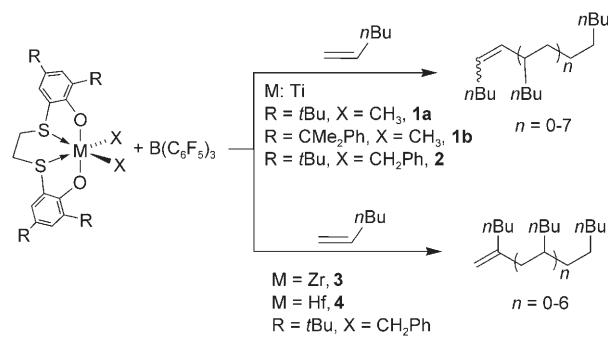
Bing Lian, Klaus Beckerle, Thomas P. Spaniol und Jun Okuda*

Im Gedenken an Ernst Otto Fischer

Die katalytische Oligomerisation von α -Olefinen ist ein bedeutender Prozess in der petrochemischen Industrie.^[1] Ein Schwerpunkt ist die selektive Ethenoligomerisation zur Herstellung linearer α -Olefine.^[1a,2,3] Verfahren zur Oligomerisation von α -Olefinen^[1b,c] sind dann nützlich, wenn sich Aktivität und Selektivität durch rationale Wahl des Metallzentrums und der Ligandensphäre steuern lassen: Schon die Dimerisierung eines α -Olefins durch einen Metall-Hydrid-Katalysator führt zu zehn Konstitutionsisomeren, wenn 1,2-Insertion, 2,1-Insertion und β -H-Eliminierung zusammenwirken. Kürzlich wurde über die Kontrolle der Regioselektivität mit Cobaltkatalysatoren berichtet.^[4] Durch Abfolge von 1,2- und 2,1-Insertion und anschließende β -H-Eliminierung werden lineare Dodecene aus 1-Hexen gebildet (Kopf-Kopf-Dimerisierung). Metallocenkatalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle bauen α -Olefine gewöhnlich mit 1,2-Regioselektivität ein,^[5] während das Kettenwachstum mit 2,1-Regioselektivität^[6] meist Nichtmetallocensystemen überlassen ist.^[7] Wir berichten hier, dass kationische Metallkatalysatoren der Gruppe 4 mit einem Bis(phenolato)-Liganden^[8] die Oligomerisation von 1-Hexen effizient katalysieren und dass sich die Regioselektivität der Insertion umkehrt, wenn statt Titan als Metallzentrum Zirconium oder Hafnium eingesetzt wird (Schema 1).

Die Katalysatorvorstufen **2–4** wurden nach beschriebenen Methoden synthetisiert.^[8a,c] Die Synthese des Dimethylkomplexes **1a** durch Methylierung von $[\text{Ti}(\text{edtbp})\text{Cl}_2]$ ($\text{edtbpH}_2 = (\text{HOC}_6\text{H}_2-t\text{Bu}_2-4,6)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$) schlug fehl, aber die Reaktion von $[\text{TiMe}_2\text{Cl}_2]$ ^[9] mit $\text{Li}_2(\text{edtbp})$ ergab **1a** in Form thermisch stabiler, brauner Kristalle in 73% Ausbeute. Die Molekülstruktur von **1a** wurde sowohl im Festkörper als auch in Lösung bestimmt.^[8a,c,11]

Bei der Umsetzung von **1a** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol, CD_2Cl_2 oder $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ bildete sich ein thermisch labiler, kationischer Methylkomplex. Dagegen wurde in Gegenwart einer Lewis-



Schema 1. Oligomerisation von 1-Hexen unter Verwendung der mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aktivierten Komplexe **1–4**.

Base L wie THF oder DMPE ($\text{DMPE} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) ein Kation $[\text{Ti}(\text{edtbp})\text{Me}(\text{L})]^+$ erhalten (im Ionenpaar $[\text{Ti}(\text{edtbp})\text{Me}(\text{L})]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$; **5–L**), das bis 60°C mindestens zwei Tage thermisch stabil blieb. **5–L** wurde durch ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des dmpe-Komplexes (Abbildung 1) zeigt Ionenpaare des Titanations und des Boratanions $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.^[11] Das sterisch relativ offene Titanzentrum wird von zwei *trans*-Sauerstoff- und zwei *cis*-Schwefel-Donoren des helicalen edtbp-Gerüsts,^[8a,c] den beiden Phosphoratomen des dmpe-Liganden sowie der Methylgruppe koordiniert, was zu einer pentagonal-bipyramidalen Geometrie führt.

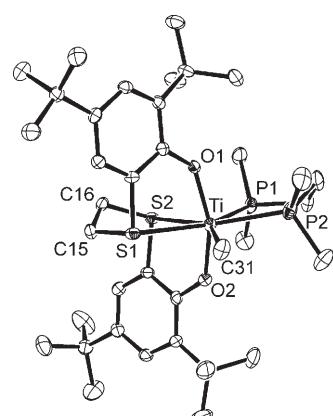


Abbildung 1. Struktur von 5-DMPE im Kristall. Anion und Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.^[11]

[*] Dr. B. Lian, Dr. K. Beckerle, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda

Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

Fax: (+49) 241-80-92644

E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Die Tabelle 1 zeigt typische Ergebnisse der katalytischen Oligomerisation von 1-Hexen. Als Katalysatoren kamen die mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ aktivierte Komplexe **1–4** zum Einsatz. Die Oligomerisation von reinem 1-Hexen mit

Tabelle 1: Oligomerisation von 1-Hexen mit den durch $B(C_6F_5)_3$ aktivierte Komplexe **1–4**.^[a]

Nr.	Kat.	Ausb. [%]	TOF ^[b]	$M_n^{[c]}$	$M_w/M_n^{[c]}$	[Vinylen]/ [Vinyliden] ^[d]
1	1a	97	20 700	352	1.30	92:8
2	1b	97	20 700	256	1.22	99:1
3	2	94	19 960	352	1.33	93:7
4	3	22	196	224	1.23	5:95
5 ^[e]	3	< 1	–	–	–	–
6	4	3.4	3.8	338	1.38	7:93

[a] Bedingungen: [Kat.] = $[B(C_6F_5)_3]$ = 0.02 mmol; 1-Hexen: 3.0 g (36 mmol); Reaktionstemperatur 20 °C; Reaktionszeit: 5 min für Nr. 1–3, 120 min für Nr. 4, 5 und 960 min für Nr. 6; Protokoll: Die Lösung des Komplexes in 1.5 g 1-Hexen wurde zur Lösung von $B(C_6F_5)_3$ in 1.5 g 1-Hexen gegeben. Die Reaktionen wurden mit HCl/MeOH abgebrochen. [b] (mol umgesetztes 1-Hexen) (mol M)⁻¹ h⁻¹. [c] Bestimmt durch GPC in THF gegen Polystyrolstandards. [d] Verhältnis der Signalintensitäten $(R^1)CH=CH(R^2):(R^3)(R^4)C=CH_2$ im Oligomer, bestimmt mit ¹H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$. [e] Reaktionstemperatur –40 °C.

1a/ $B(C_6F_5)_3$ war bei Raumtemperatur in weniger als 5 min vollständig und ergab Oligo(1-hexen) ($M_n = 352$, $M_w/M_n = 1.30$) mit einer Umsatzfrequenz $TOF > 20 700 \text{ h}^{-1}$ (Tabelle 1, Nr. 1). Die Zirconium- und Hafniumkomplexe **3** und **4** waren um zwei bzw. vier Größenordnungen weniger aktiv als die analoge Titanverbindung **1a** (Tabelle 1, Nr. 4 und 6). Eine erste kinetische Analyse der Oligomerisation mit **1a**/ $B(C_6F_5)_3$ in Toluol bei –60 °C ergab eine Abhängigkeit nullter Ordnung von der Monomerkonzentration. Die Oligomerverteilungen weichen von der Schulz-Flory-Statistik ab. Das Produktmaximum liegt beim Trimer ($n = 1$ in Schema 1), gefolgt von Dimer und Tetramer (siehe Hintergrundinformationen).

Bemerkenswerterweise hängt die Art der Endgruppen der gebildeten Oligomere stark vom Metall ab. Bei den unter Verwendung der $B(C_6F_5)_3$ -aktivierten Titankomplexe **1** und **2** erzeugten Oligomeren treten Vinylenresonanzen bei $\delta = 5.38 \text{ ppm}$ auf,^[5d,10] die das Vorliegen der internen Olefine E - und $Z-R^1CH=CHR^2$ anzeigen (Abbildung 2 a). Dies lässt auf die Bildung von Oligo(1-hexen) durch β -H-Eliminierung eines Titanalkyls mit einem 2,1-Einbau (92–99 %) schließen. Der Komplex **1b** mit Cumyl-substituiertem Liganden ergibt Oligomere mit bis zu 99 % Vinylen-Endgruppen. Demgegenüber liefern die Zirconium- und Hafniumkatalysatoren **3** und **4** selektiv Oligo(1-hexene) mit Vinyliden-Endgruppen $R^3R^4C=CH_2$, wie Resonanzen bei $\delta = 4.68 \text{ ppm}$ im ¹H-NMR-Spektrum einer mit **3**/ $B(C_6F_5)_3$ hergestellten Probe belegen (Abbildung 2 b).

Bei niedrigeren Temperaturen ergaben die Titankatalysatoren Produktgemische, die Vinylen- neben Vinyliden-Endgruppen (ca. 50:50 bei –80 °C, Tabelle 2) aufweisen. Die Zirconiumkatalysatoren zeigten keine Temperaturabhängigkeit der Regioisomerenverteilung im Bereich von –80 bis +50 °C. Unter denselben Bedingungen stieg die Tendenz zur

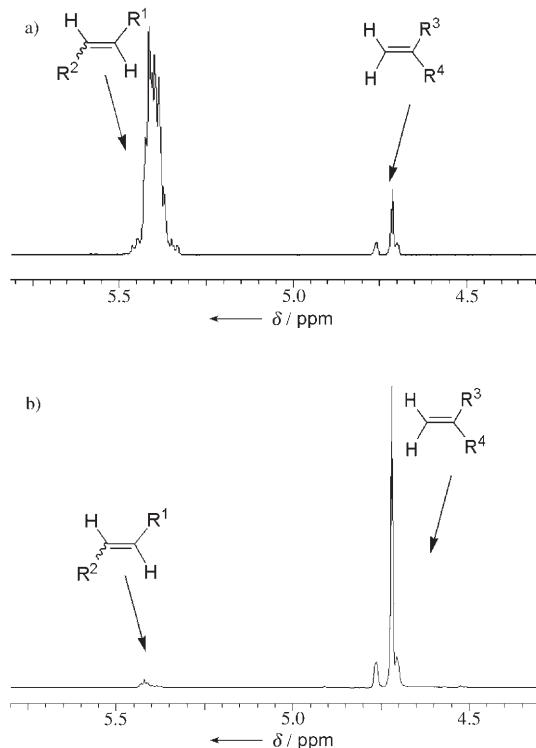


Abbildung 2: ¹H-NMR-Spektren der Endgruppen von Oligo(1-hexen) aus der Oligomerisation mit a) dem Titankatalysator **1a**/ $B(C_6F_5)_3$ und b) dem Zirconiumkatalysator **3**/ $B(C_6F_5)_3$, jeweils bei 20 °C.

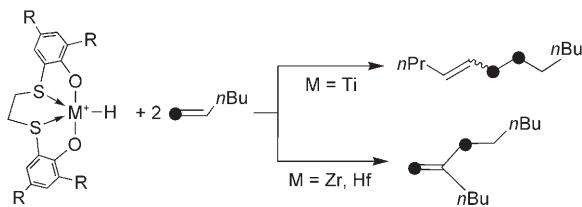
Tabelle 2: Oligomerisation von 1-Hexen mit Komplex **1a** (aktiviert durch $B(C_6F_5)_3$) bei unterschiedlichen Temperaturen.^[a]

Nr.	T [°C]	Ausb. [%]	$M_n^{[b]}$	$M_w/M_n^{[b]}$	[Vinylen]/ [Vinyliden] ^[c]
1	+50	50	360	1.33	90:10
2	+20	> 99	354	1.34	90:10
3	±0	> 99	358	1.33	88:12
4	–20	> 99	376	1.40	82:18
5	–40	> 99	370	1.43	79:21
6	–60	> 99	348	1.41	70:30
7	–80	> 99	317	1.46	52:48

[a] Bedingungen: $[1a] = [B(C_6F_5)_3] = 0.02 \text{ mmol}$; 1-Hexen: 1.01 g (12 mmol); Toluol: 10 mL; Reaktionszeit: 5 min; Protokoll: Die Lösung von **1a** in 8 mL Toluol und 1.01 g 1-Hexen wurde zu einer Lösung von $B(C_6F_5)_3$ in 2 mL Toluol gegeben. Die Reaktionen wurden mit HCl/MeOH abgebrochen. [b] Bestimmt durch GPC in THF gegen Polystyrolstandards. [c] Verhältnis der Signalintensitäten $(R^1)CH=CH(R^2):(R^3)(R^4)C=CH_2$ im Oligomer, bestimmt mit ¹H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$.

2,1-Insertion mit dem sterischen Anspruch der Ligandsphäre (**1b** gegenüber **1a**) und dem der wachsenden Kette.

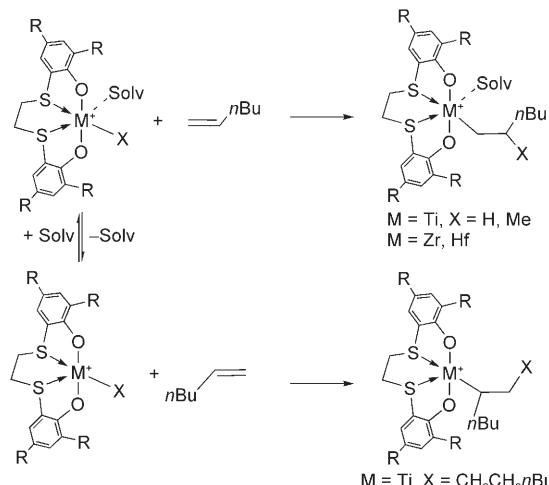
Experimente mit [$1-^{13}C$]-markiertem 1-Hexen ermöglichten eine genauere Einsicht in die Struktur der Oligomere.^[5d] Olefine, die mit $B(C_6F_5)_3$ -aktiviertem **1a** erzeugt wurden, sind vorwiegend linear (im Fall der Dimere) wobei die Markierung überwiegend in α - und β -Position zur Vinylengruppe gefunden wird, in geringerem Maß in der Doppelbindung und in endständigen Methylgruppen (Schema 2).



Schema 2. Hauptkomponenten des Dimerisierungsprodukts von isotopenmarkiertem $[1-^{13}\text{C}]$ -1-Hexen.

Andererseits findet man in Produktmischungen, die mit dem Zirconiumkatalysator erhalten wurden, dass sich die Markierung bevorzugt in 1- (endständiger) und 3-Position des Kopf-Schwanz-Produkts befindet.

Obwohl wir einen Metallacyclus^[1f,2] als aktive Spezies in der Oligomerisation derzeit nicht ausschließen können, nehmen wir an, dass ein Titanalkyl-Kation für den Wechsel der Regioselektivität ausschlaggebend ist (Schema 3). Nach



Schema 3. Mögliche Erklärung für den Wechsel der Regioselektivität: Das Lösungsmittelmolekül dissoziert.

anfänglicher 1,2-Insertion in die Metall-Hydrid-Bindung wird 1-Hexen bei höheren Temperaturen mit 2,1-Regioselektivität vom Titankomplex eingebaut. Das könnte die Folge eines sterischen Effekts sein: Mit steigender Größe der wachsenden Kette X und sterisch anspruchsvolleren Substituenten R gewinnt die Dissoziation des Lösungsmittels im Falle des Titans an Bedeutung, besonders bei höheren Temperaturen. Bei niedriger Temperatur und für Zirconium und Hafnium mit ihrer höheren Dissoziationsenergie zwischen Metall und Lösungsmittel dominiert die thermodynamisch bevorzugte 1,2-Insertion. Die β -Hydrid-Eliminierung führt in jedem Fall zur Freisetzung von Oligo(1-hexenen). Aufgrund der nahezu identischen Koordinationssphäre (**2**^[8a] und **4**^[8c] sind isotyp) nehmen wir an, dass der Unterschied auf die Lage und Geschwindigkeit des Gleichgewichts der Lösungsmitteldissociation zurückzuführen ist.

In einem NMR-Experiment wurde die Insertion von 1-Hexen in die $\text{Ti}-^{13}\text{CH}_3$ -Bindung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -aktiviertem

$[\text{Ti}(\text{edtbp})(^{13}\text{CH}_3)_2]$ mit 1,2-Orientierung beobachtet (intenses Signal bei $\delta = 22.17$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6). Außerdem stieg der Anteil von Vinylen- gegenüber Vinylidenprodukten bei den mit **1a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erzeugten Oligomerfraktionen mit dem Oligomerisationsgrad an (82 % im Dimer, 95 % im Trimer und 97 % im Tetramer). Abschließend führt die Verminderung der sterischen Spannung in der Ligandensphäre durch Verwendung einer C_1 - statt einer C_2 -Brücke zum Abbau der sekundären Regioselektivität bei Titankatalysatoren.^[12] Diese Ergebnisse legen einen sterischen Einfluss der wachsenden Kette auf den Grad der 2,1-Selektivität während der Oligomerisation nahe. Weiterhin reagiert **1a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht mit 2-Penten, was die Abwesenheit von Isomerisierung/Chain-Walking anzeigt.

Wir haben gezeigt, dass sich die Regioselektivität in der Oligomerisation von 1-Hexen mit Metallkatalysatoren der Gruppe 4 mit Bis(phenolato)-Liganden vom [OSO]-Typ umkehrt, wenn das Metallzentrum Titan durch seine schweren Homologe ausgetauscht wird. Untersuchungen zum genauen Mechanismus der Oligomerisation durch kinetische Analysen sowie die Ausweitung dieses Systems auf andere Monomere sind im Gange.

Experimentelles

NMR-Daten von $[(\text{edtbp})\text{TiMe}_2]$ (**1a**):^[11] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2 H, Ph-5-H), 7.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2 H, Ph-3-H), 3.02 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 2 H, SCH_2), 2.10 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 2 H, SCH_2), 1.69 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.21 ppm (s, 6 H, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.36$ (Ph-C1), 143.03 (Ph-C6), 136.90 (Ph-C4), 127.04 (Ph-C5), 125.89 (Ph-C3), 119.12 (Ph-C2), 65.78 ($\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$), $^1J_{\text{CH}} = 124$ Hz, 37.33 (SCH_2), 35.68 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.52 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.60 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.62 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$ (578.74): C 66.41, H 8.71; gef.: C 66.07, H 8.62. Komplex **1b** wurde gemäß einer analogen Vorschrift synthetisiert.

Eingegangen am 18. Juli 2007,
veränderte Fassung am 6. August 2007
Online veröffentlicht am 27. September 2007

Stichwörter: Borane · Gruppe-4-Metalle · Olefine · Oligomerisationen · Regioselektivität

- [1] a) D. Vogt in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. Herrmann), VCH, New York, **1996**, S. 245–257; b) Y. Chauvin, H. Olivier in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. Herrmann), VCH, New York, **1996**, S. 258–268; c) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, **1992**; d) J. Skupińska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613–648; e) K. Weissermel, H.-J. Arpe in *Industrial Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, New York, **2003**; f) S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5451–5453.
- [2] Zur Trimerisierung von Ethen: a) J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641–3668; b) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2584–2587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2516–2519; c) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135; d) J. Huang, T. Wu, Y. Qian, *Chem.*

- Commun.* **2003**, 2816–2817; e) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816–819.
- [3] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712–14713.
- [4] a) B. L. Small, *Organometallics* **2003**, 22, 3178–3183; b) B. L. Small, R. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1014–1020; c) K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, 24, 280–286; d) R. D. Broene, M. Brookhart, W. M. Lamanna, A. F. Volpe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17194–17195.
- [5] a) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, 11, 362–369; b) W. P. Kretschmer, S. I. Troyanov, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, 17, 284–286; c) Y. Suzuki, T. Yasumoto, K. Mashima, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13017–13025; d) Z. Liu, E. Somsook, C. B. White, K. A. Rossaen, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11193–11207.
- [6] a) M. Lamberti, D. Pappalardo, A. Zambelli, C. Pellecchia, *Macromolecules* **2002**, 35, 658–663; b) P. D. Hustad, J. Tian, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3614–3621; c) M. Mitan, R. Furuyama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, T. Nakano, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4293–4305.
- [7] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428–447; b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283–315.
- [8] Dieser Katalysator polymerisiert Styrol isospezifisch: a) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4964–4965; b) C. Capacchione, F. De Carlo, C. Zannoni, J. Okuda, A. Proto, *Macromolecules* **2004**, 37, 8918–8922; c) K. Beckerle, R. Manivannan, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, 25, 3019–3026; d) K. Beckerle, R. Manivannan, B. Lian, G.-J. Meppelder, G. Raabe, T. P. Spaniol, H. Ebeling, F. Pelascini, R. Mülhaupt, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4874–4877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4790–4793.
- [9] H. Makio, T. Oshiki, K. Takai, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1382–1383.
- [10] R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7822–7836.
- [11] Kristallographische Daten für die Komplexe **1a** und **5** (siehe Hintergrundinformationen): CCDC-654167 (**1a**) und -654168 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] $[\text{Ti}(\text{mdtbp})\text{Me}_2]$ ($\text{mdtbpH}_2 = (\text{HOC}_6\text{H}_2\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}4,6)_2(\text{SCH}_2\text{S})$) wurde analog zu **1a** synthetisiert. Nach Aktivierung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei 20°C wurde 1-Hexen zu einer Mischung mit einem [Vinylen]/[Vinyliden]-Verhältnis von 56:44 oligomerisiert.