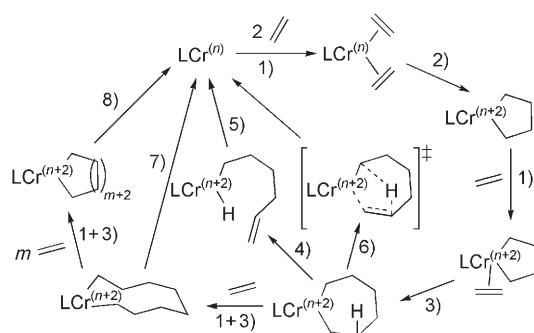


Reaktivität von Chromkomplexen unter Spinkontrolle

Randolf D. Köhn*

Arenliganden · Brückenliganden · Chrom ·
Homogene Katalyse · Oligomerisierungen

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Chromkomplexen als Katalysatoren für die selektive Tri- oder Tetramerisierung von Olefinen gefunden, eine Umsetzung, zu der nur wenige Komplexe anderer Metalle in der Lage sind.^[1] Zum Beispiel wurden Katalysatoren mit sehr hohen Aktivitäten und Selektivitäten zur Produktion von 1-Hexen und 1-Octen entwickelt, die seit 2003 in Industrieanlagen genutzt werden. Diese ungewöhnliche Selektivität wird einem Mechanismus über einen Metallacyclus mit reduktiver Eliminierung und oxidativer Kupplung zugeschrieben (Schema 1). Ein ähnli-



Schema 1. Metallacyclische Olefinoligomerisierung: 1) Olefinkoordination, 2) oxidative Kupplung, 3) Olefininsertion, 4) β -H-Eliminierung mit 5) anschließender reduktiver C-H-Eliminierung oder 6) reduktive Eliminierungen über konzertierte H-Übertragung zu Trimer, 7) Tetramer oder 8) Oligomer/Polymer.

cher über einen Metallacyclus verlaufender Mechanismus kann auch beim Phillips-Katalysator eine Rolle spielen – einem der wichtigsten Katalysatoren für die industrielle Ethylenpolymerisation.^[2] Dieser Heterogenkatalysator auf der Basis von Chromoxid auf Siliciumoxid ist einzigartig, da er keinen Cokatalysator benötigt und Butyl-Seitenketten im Polymer auch ohne Zugabe von 1-Hexen produziert.^[3] Die oxidative Kupplung von Ethylen an einer reduzierten Chromverbindung wie in Schema 1 (2) könnte die alkylfreie

Initiierung und die teilweise Ethylen-trimerisierung zu 1-Hexen mit anschließendem Einbau in das Polymer unter Bildung von Butylseitenketten erklären. Auch die Polymerisation kann über einen Metallacyclus mit wachsender Ringgröße (8) laufen. Experimente mit deuteriertem Ethylen haben überzeugende Belege für das Auftreten eines Metallacyclus bei der Trimerisierung^[4] und auch bei der Polymerisation^[5] geliefert. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass ein homogener Trimerisierungskatalysator auch Polyethylen mit einer für den industriellen Phillips-Katalysator typischen Endgruppenverteilung liefert.^[6] Es gibt also wahrscheinlich einen engen Zusammenhang zwischen den Mechanismen der Polymerisation und Trimerisierung.

Ein derartiger, über einen Metallacyclus verlaufender Mechanismus ist – wenigstens für die selektive Trimerisierung – allgemein akzeptiert, allerdings sind noch viele wichtige mechanistische Details unklar. Für die beiden Oxidationsstufen des Chroms wurden sowohl I/III als auch II/IV vorgeschlagen.^[1] Die reduktive Eliminierung könnte über eine β -H-Eliminierung zu einem Alkyl-Hydrid-Komplex (4) mit anschließender reduktiver C-H-Eliminierung (5) oder über einen direkten Hydridtransfer zum anderen Alkylchromkomplex (6) erfolgen. Zudem hängen Aktivität und Selektivität stark vom Anion, dem Cokatalysator und anderen Additiven (Halogeneffekt) ab.^[7] Neuere Dichtefunktionalrechnungen haben gezeigt, dass Wechselwirkungen mit solchen externen Reagentien während der Olefininsertion in den Metallacyclus (3) und/oder während der reduktiven Eliminierung (5–8) die Aktivierungsbarrieren verändern können.^[8] Allgemein wird ein Mechanismus über eine monometallische Spezies angenommen, aber auch das Auftreten eines zweikernigen Komplexes mit zwei Chrom(II)-Zentren kann formuliert werden.^[9]

Experimentelle und theoretische Untersuchungen lieferten Hinweise auf die Oxidationsstufen des Chroms während der Katalyse: Messungen des magnetischen Moments für verschiedene Katalysatoren mit der Evans-Methode stützten das Vorliegen der Oxidationsstufen II, III oder IV im Ruhezustand, allerdings ist wegen der großen Messfehler bei dieser Methode Vorsicht angeraten.^[10] Zwar wurden Chrom(II)-Komplexe aus Chrom(III)-Präkatalysatoren unter katalytischen Bedingungen isoliert, doch weisen neuere Befunde darauf hin, dass eher Chrom(III)- als Chrom(II)-Komplexe für die Selektivität verantwortlich sind.^[11] Nun gelang sogar der Nachweis, dass unter katalytischen Bedingungen auch Chrom(III)-Komplexe aus Chrom(II)-Präkatalysatoren gebildet werden können.^[12] Bercaw und Mitarbeiter haben auch

[*] Dr. R. D. Köhn
Department of Chemistry
University of Bath
Claverton Down
Bath, BA2 7AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1225-386231
E-Mail: r.d.kohn@bath.ac.uk
Homepage: <http://people.bath.ac.uk/chsrdk/>

gezeigt, dass kationische Dialkyl/Diaryl-Komplexe von Chrom(III) direkt zur katalytischen Trimerisierung führen können.^[13] In aktuellen Studien mit diesen Komplexen von Stickstoff-verbrückten Diphosphanliganden (PNP-Donorliganden) gelang es nun, die Katalyse auf Diensubstrate auszuweiten, die unter reduktiver C-C-Eliminierung auch zu cyclischen Produkten führen.^[14] Dichtefunktionalrechnungen unter der Annahme eines konstanten Spinzustandes haben zugängliche Katalysezyklen sowohl für Cr^{III/IV} ($S=1$) als auch für Cr^{I/III} ($S=3/2$) ergeben.^[15] Ein Wechsel des Spinzustandes zwischen den Oxidationsstufen ist jedoch durchaus möglich und könnte sogar zu einem beschleunigten Reaktionsschritt führen, wenn ein Spinwechsel ausreichend schnell verläuft.^[16] Theoretische Studien von solchen spinverbotenen Reaktionen sind viel aufwändiger. In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte in diesem Zusammenhang gemacht, aber bisher noch nicht auf Reaktionsschritte in Schema 1 ausgeweitet.^[17] Daher werden weitere experimentelle Hinweise gebraucht, um zu beurteilen, welche Schritte in Schema 1 auch unter Spinwechsel ablaufen können.

Die reduktive C-H-Eliminierung (5) sollte leicht ablaufen, wenn dabei ein stabiles Produkt gebildet wird – besonders wenn Hydrid und Alkyl eng benachbart sind. Die meisten kinetischen Untersuchungen ergaben, dass die Olefininsertionsschritte (1–3), und nicht die reduktive Eliminierung (5–8) geschwindigkeitsbestimmend sind.^[1] Theopold und Mitarbeiter haben nun die Kristallstrukturen von zwei zweikernigen Chromkomplexen beschrieben, die wie die direkte Vorstufe **1** und wie das Produkt **2** von einer reduktiven C-H-Eliminierung aussehen (Abbildung 1).^[18] Komplex **1** enthält einen Hydrid- und einen Phenyl-Liganden als Brücken zwischen zwei Chrom(II)-Zentren in *cis*-Stellung mit einem kristallographischen $C_{ipso}\cdots H$ -Abstand von nur 2.57 Å und einem C_{ipso} -Cr-H-Winkel von 80°. Es sind also alle Struktur-

ben. Die Molekülstruktur von **2** ist der von **1** sehr ähnlich, bis auf die Phenyl-Hydrid-Brücke, die nun durch einen η^6 - η^6 -verbrückenden Benzolring zwischen zwei Cr^I-Zentren ersetzt ist. Der Abstand zwischen den beiden Chromatomen ist von 2.63 auf 3.52 Å angestiegen, während die Cr-N-Bindungen zum Ketiminatliganden innerhalb von 0.01 Å unverändert bleiben. Komplex **2** entspricht somit dem Produkt einer hypothetischen reduktiven C-H-Eliminierung von **1** und enthält sogar das eliminierte Benzol in einem wahrscheinlich sehr stabilen η^6 -Aren-Chrom(I)-Komplex. Komplex **1** ist aber selbst über längere Zeit bei bis zu 120 °C überraschend stabil, und Komplex **2** kann nicht als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. **2** wurde dagegen durch Reduktion von $[(Ar_2nacnac)Cr^{II}Cl]_2$ ($Ar_2nacnac = ArNC(Me)CHC(Me)N-Ar$) mit Magnesium in Gegenwart von Benzol als thermisch bis zu 80 °C stabile Verbindung gewonnen. Auch bei höherer Temperatur gibt es keinen Hinweis auf eine Bildung von **1**. Beide Komplexe sind also thermisch stabil und können nicht ineinander umgewandelt werden. Ein analoger Chrom(II)-Alkyl-Hydrid-Komplex wurde schon früher als gegen reduktive C-H-Eliminierung stabiler Komplex beschrieben.^[19]

Ein möglicher Grund für diese verhinderte Umwandlung wurde durch Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität aufgedeckt. Komplex **1** hat einen $S=0$ -Grundzustand mit thermisch erreichbaren, niedrig liegenden und paramagnetischen angeregten Zuständen, die bei Raumtemperatur zu einem magnetischen Moment von $2.4\mu_B$ mit starker antiferromagnetischer Kopplung zwischen den Chrom-Zentren führen. Komplex **2** hat dagegen einen $S=3$ -Grundzustand mit starker ferromagnetischer Kopplung zwischen zwei Chrom(I)-Zentren mit je drei ungepaarten Elektronen. Die Verhinderung einer reduktiven Eliminierung von **1** zu **2** stellt also einen Fall von ausgeprägter „Spinblockade“ dar – eine sonst leicht ablaufende Reaktion wird durch verschiedene Spinzustände von Ausgangsverbindung und Produkt verhindert.

Interessant ist auch der ungewöhnliche Spinzustand von **2**. Die beiden Chrom(I)-Zentren (d^5) sind weder low spin ($S=1/2$) noch high spin ($S=5/2$), sondern befinden sich in einem dazwischen liegenden $S=3/2$ -Spinzustand, der nur bei nicht-axialer Symmetrie des Komplexes möglich ist.^[20] Dieser Spinzustand von einem Chrom(I)-Komplex ist auch im Einklang mit dem im Allgemeinen für Chrom(III)-Komplexe (d^3) gefundenen Spinzustand von ebenfalls $S=3/2$. Eine wichtige Rolle der Liganden bei der Katalyse der selektiven Trimerisierung könnte also darin liegen, den Spinzustand der reduzierten Chrom(I)-Verbindung auf $S=3/2$ zu stabilisieren, um so eine schnelle oxidative Kupplung und reduktive Eliminierung zu ermöglichen. **2** ist in der Tat eine zweikernige und neutrale Version des von uns vorgeschlagenen Triazacyclohexan-Chrom(I)-Aren-Komplexes als Intermediat bei der selektiven α -Olefin-Trimerisierung.^[10] Ein $S=3/2$ -Grundzustand wurde für ein ähnliches $[CpCr^I(Ethen)_x]$ berechnet.^[15b] Ein Cr^I/Cr^{III}-Katalysezyklus kann also in einem Spinzustand ablaufen und ist damit eine Alternative zu dem schon früher vorgeschlagenen Cr^{II}/Cr^{IV}-Zyklus.

Eine bemerkenswerte Nebenreaktion während der selektiven Ethenoligomerisierung ist die Bildung etwa gleicher Mengen an Methylcyclopentan und Methylencyclopentan als

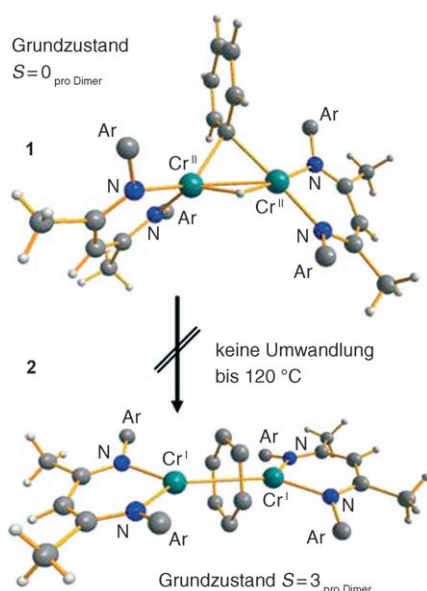
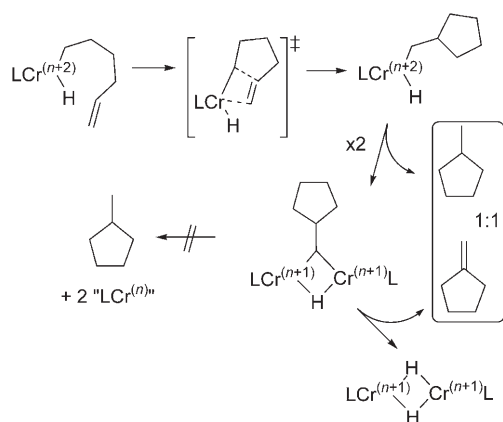


Abbildung 1. Strukturen der hypothetischen Ausgangsverbindung **1** und des Produkts **2** einer reduktiven C-H-Eliminierung ($Ar = o,o$ -iPr₂-(C₆H₃)).^[18]

hauptsächlich Nebenprodukten in der C6-Fraktion. Aus einer Studie zum Mechanismus dieser Nebenreaktion resultierte der Vorschlag, dass ein zweikerniger Alkyl-Hydrid-verbrückter Komplex in einer mittleren Oxidationsstufe (d. h. Cr^{II} für einen $\text{Cr}^{\text{I/III}}$ -Zyklus) auftritt (Schema 2).^[21] Wesentlich



Schema 2. Vorschlag für einen Mechanismus für die Bildung der Nebenprodukte im beobachteten 1:1-Verhältnis über einen zweikernigen Komplex. Die reduktive C-H-Eliminierung würde nur zu gesättigten Nebenprodukten führen.^[21]

für diesen Mechanismus ist der Vorschlag, dass dieser Zweikernkomplex keine reduktive C-H-Eliminierung eingehen kann. Die Isolierung des stabilen Aryl-Hydrid-Komplexes **1** und des stabilen Produktes **2** ohne gegenseitige Umwandlung bestätigt diese Annahme. Die Entstehung der cyclischen Nebenprodukte und die langsame Alkyl-Hydrid-Eliminierung lassen vermuten, dass ein dominierender direkter Weg (Schema 1, (6)) zur Trimerisierung, die Nebenreaktion (4) hingegen zu den cyclischen Produkten führt.

Kürzlich wurde der Katalysezyklus von Chromkomplexen mit PNP-Donorliganden auch ausgehend von Chrom(I)-carbonyl-Komplexen nach Decarbonylierung mit AlEt_3 erreicht, was den Vorschlag eines $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Zyklus stützt.^[22] Bisher wurde für die Chrom(I)-carbonyl-Komplexe nur der $S = 1/2$ -Spinzustand gefunden – aber ich vermute, dass der katalytisch aktive Komplex nach Decarbonylierung wegen der Bedeutung des richtigen Spinzustandes im Redoxkatalysezyklus einen $S = 3/2$ -Spinzustand annimmt.

Unser Verständnis der Reaktionen während der Chrom-katalysierten Olefin-Tri- und Tetramerisierung hat also große Fortschritte gemacht. Die hohe Aktivität von einigen Systemen und die mangelnde Reaktivität wegen „Spinblockade“ von anderen Systemen unterstreichen die Bedeutung der Spinzustände aller Intermediate. Besonders die reduktive C-H-Eliminierung – ein Schüsselschritt im Katalysezyklus – kann völlig unterdrückt werden, wenn die Spinzustände nicht zusammenpassen. Künftige theoretische Untersuchungen an diesen Systemen werden also auch die spinverbotenen Reaktionswege berücksichtigen müssen, wenn man die Reaktivität verstehen will.

Online veröffentlicht am 15. November 2007

- [1] a) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816–819; b) J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3641–3668.
- [2] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Catal.* **2006**, 240, 172–181.
- [3] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, 33, 47–98.
- [4] T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1304–1305.
- [5] A. K. Tomov, J. J. Chirinos, D. J. Jones, R. J. Long, V. C. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166–10167.
- [6] R. D. Köhn, M. Haufe, S. Miha, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927–1928.
- [7] D. S. McGuinness, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2007**, 26, 2561–2569; D. S. McGuinness, M. Overett, R. P. Tooze, K. Blann, J. T. Dixon, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2007**, 26, 1108–1111; H. Luo, D. Li, S. Li, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 221, 9–17.
- [8] W. J. van Rensburg, J.-A. Van den Berg, P. J. Steynberg, *Organometallics* **2007**, 26, 1000–1013.
- [9] Ø. Espelid, K. J. Børve, *J. Catal.* **2002**, 206, 331–338.
- [10] R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4519–4521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4337–4339; R. D. Köhn, D. Smith, M. F. Mahon, M. Prinz, S. Miha, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 200–208.
- [11] A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2006**, 25, 715–718; C. N. Temple, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, 26, 4598–4603.
- [12] C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7208–7211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7050–7053.
- [13] S. J. Schofer, M. W. Day, L. M. Lawrence, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, 25, 2743–2749.
- [14] L. E. Bowen, M. Chaernsuk, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2007**, 2835–2837.
- [15] a) W. J. van Rensburg, C. Grove, K. B. Stark, J. J. Huyser, P. J. Steynberg, *Organometallics* **2004**, 23, 1207–1022; b) B. Blom, G. Klatt, J. C. Q. Fletcher, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2890–2896.
- [16] R. Poli, *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 4291–4304.
- [17] R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 1–8; J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 331–343.
- [18] W. H. Monillas, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6812–6814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6692–6694.
- [19] L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Commun.* **2003**, 1164–1165.
- [20] S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3078–3087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3012–3020.
- [21] M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Haasbroek, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10723–10730.
- [22] L. E. Bowen, M. F. Haddow, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 1160–1168; A. J. Rucklidge, D. S. McGuinness, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, J. D. A. Pelletier, M. J. Hanton, P. B. Webb, *Organometallics* **2007**, 26, 2782–2787.