

Preliminary communication

Cp₂Zr(C₂H₄)(PMe₃), der erste stabile Ethylenkomplex des Zirkoniums

Helmut G. Alt *, Christine E. Denner,

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

Ulf Thewalt

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberes, Eselsberg, D-7900 Ulm
 (Bundesrepublik Deutschland)*

und Marvin D. Rausch

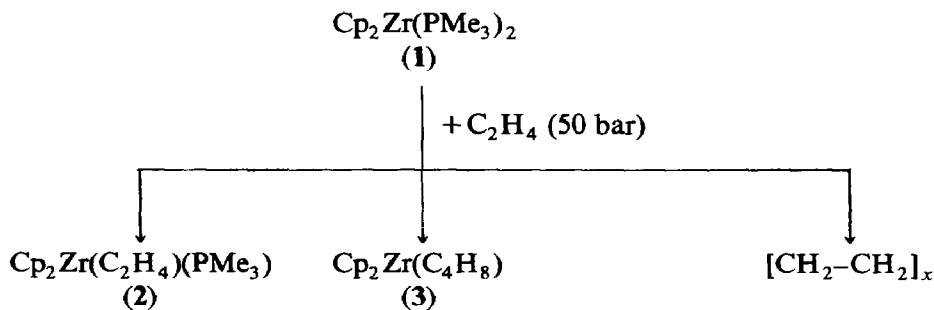
Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003 (U.S.A.)

(Eingegangen den 22. September 1988)

Abstract

The complex Cp₂Zr(PMe₃)₂ reacts with ethylene under pressure to give the first ever stable ethylene complex of zirconium, Cp₂Zr(C₂H₄)(PMe₃). Other products of this reaction are the zirconacyclopentane complex, Cp₂Zr(C₄H₈), and polyethylene.

Wir haben kürzlich gezeigt, dass die hochreaktive Titanocenverbindung Cp₂Ti(PMe₃)₂ (Cp = η⁵-C₅H₅) mit Ethylen reagiert [1], wobei bei Raumtemperatur der Komplex Cp₂Ti(C₂H₄) entsteht, der unter Druck Ethylen katalytisch in Buten umzuwandeln vermag [2]. Die Umsetzung der analogen Zirkoniumverbindung Cp₂Zr(PMe₃)₂ (1) [3] mit C₂H₄ unter Ethylendruck führt zum Ethylenkomplex Cp₂Zr(C₂H₄)(PMe₃) (2), zum Zirconacyclopentankomplex Cp₂Zr(C₄H₈) und zu teilweise vernetztem Polyethylen [4*].



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

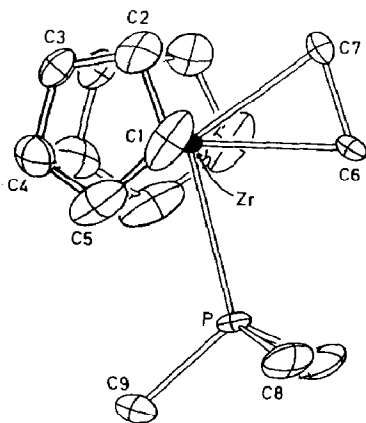


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (**2**). Wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Zr–C(6) 2.373(8), Zr–C(7) 2.344(8), Zr–P 2.693(2), Zr–Z 2.22 (Z = C₅-Ringzentrum), C(6)–C(7) 1.486(8), P–Zr–C(7) 112.0(2), C(6)–Zr–C(7) 36.7(3), Z–Zr–Z' 129.3.

Ethylenkomplexe des Zirkoniums sind bisher nur als instabile Zerfallsprodukte bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_8)$ [5] oder bei der Polymerisation von Ethylen durch Zirkonocenkomplexe [6] vermutet worden, konnten aber bisher in stabiler Form nicht isoliert oder charakterisiert werden. Die wesentlich höhere thermische Beständigkeit von **2** gegenüber dem analogen Titankomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (vgl. [1]) weist auf deutlich festere Metall–Kohlenstoff-Bindungen in **2** hin.

In Lösung verändert sich **2** allmählich, wobei der Metallacyclus **3** entsteht (vgl. [5]). Die geringen Mengen Polyethylen, die bei der Reaktion gebildet werden, scheinen auf katalytischem Weg zu entstehen. Die Identität von **2** ergibt sich aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren [7*]. Die C_2H_4 -Protonen von **2** erscheinen im ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum als AA'BB'-System. Somit muss der C_2H_4 -Ligand mit seiner C–C-Achse in der Spiegelebene des $\text{Cp}_2\text{ZrPMe}_3$ -Fragments liegen.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt diesen Befund. Das in Fig. 1 dargestellte Molekül besitzt Spiegelsymmetrie, wobei die Spiegelebene durch Zr, P und die C-Atome des C_2H_4 -Liganden verläuft.

Eine ähnliche Orientierung der C–C-Achse ist auch vom Stilbenkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$ [9] und vom Acetylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{PMe}_3)$ [10] bekannt.

Auch andere Olefine, wie Propylen, oder Styrol reagieren mit **1**, wobei Propylen das Substitutionsprodukt $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{PMe}_3)$ und Styrol den PMe_3 -freien π -Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CHPh})$ ergibt. Es ist bekannt, dass phenylsubstituierte Olefine auch ohne PMe_3 das Cp_2Zr -Fragment bei Raumtemperatur zu stabilisieren vermögen [9].

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.
- 2 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 3 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Honold und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 37.
- 4 0.37 g (1 mmol) **1** werden unter Argonatmosphäre in etwa 50 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird in einen Autoklaven von 150 ml Fassungsvermögen gegeben und unter Rühren mit Ethylen bei 50 bar Druck umgesetzt. Nach etwa 10 Stunden ist der Druck auf 15 bar abgefallen. Die Reaktionslösung wird dann bei Normaldruck von gebildetem Polyethylen abgegossen. Der Komplex **2** kristallisiert bei Raumtemperatur aus, **3** bleibt in Lösung.
Ausbeuten: **2**: 0.15 g (47%); **3**: 0.13 g (46%). Zers.: **2**: 68°C; **3**: 55°C. **2**: Gef.: C, 55.01; H, 7.05. C₁₅H₂₃PZr ber.: C, 55.34; H, 7.12%.
- 5 U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1984.
- 6 R.F. Jordan, C.S. Bajgur, R. Willett und B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7410.
- 7 **2**: ¹H-NMR (in Toluol-*d*₈): δ (ppm) 4.96 (d; *J*(P,H) 2.0 Hz; 10; Cp), 0.80 (d; *J*(P,H) 5.4 Hz; 9; PMe₃), 0.70 (m; 2; =CH₂), 0.21 (m; 2; =CH₂).
¹³C-NMR (in Toluol-*d*₈): δ (ppm) 99.5 (Cp), 17.3 (d; *J*(P,C) 15.7 Hz; PMe₃), 17.1 (d; *J*(P,C) 3.3 Hz; C₂H₄), 15.1 (d; *J*(P,C) 12.1 Hz; C₂H₄). ³¹P-NMR (in Toluol-*d*₈): δ(ppm) 13.3 (rel. e.H₃PO₄/D₂O).
- 8 Kristalldaten: C₁₅H₂₃PZr, *M_r* 325.54, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, Gitterkonstanten *a* 13.735(5), *b* 12.833(4), *c* 8.730(2) Å; *Z* = 4. Alle Messungen mit Mo-*K_α*-Strahlung (λ 0.71069 Å). 1267 unabhängige Reflexe (θ < 23°). Korrektur angebracht für Intensitätsabnahme um 9% durch Zersetzung während der Messung. Struktur mittels Patterson-Methode gelöst. H-Atome nicht berücksichtigt. *R* 0.048, *R_w* 0.057 für die 1192 Reflexe mit *F_o* ≥ 2σ(*F_o*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53104, angefordert werden.
- 9 E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Letters*, 27 (1986) 2829; T. Takahashi, Y. Uchida, T. Uchida und E. Negishi, 13. Intern. Conf. Organomet. Chem., Turin, 1988, Abstr. 187.
- 10 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.