

Sterisch überladene Indenylkomplexe des Zirconiums und Hafniums

Claudia Schmid, Helmut G. Alt*, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 21 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen 29 April 1997

Abstract

The reaction of zirconocene dichloride, Cp_2ZrCl_2 , and bis(indenyl) metal dichloride, Ind_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$), with one and two equivalents, respectively, of indenyl or fluorenyl lithium leads to sterically crowded complexes with three or four potential π -ligands (**1**: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ind})\text{Cl}$; **2**: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ind})_2$; **3**: Ind_3ZrCl ; **4**: Ind_3HfCl ; **5**: $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{Flu})\text{Cl}$). Compound **4** was characterized by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Zirconocendichlorid, Cp_2ZrCl_2 , oder Bis(indenyl)metaldichlorid, Ind_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$), mit einem bzw. zwei Äquivalenten Indenyl- oder Fluorenyllithium führt zu 'sterisch überladenen' Komplexen mit drei oder vier potentiellen π -Liganden (**1**: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ind})\text{Cl}$; **2**: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ind})_2$; **3**: Ind_3ZrCl ; **4**: Ind_3HfCl ; **5**: $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{Flu})\text{Cl}$). Komplex **4** wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Zirconium; Hafnium; Indenyl; Sterically crowded

1. Einführung

Die Bindungsverhältnisse der Ligandsysteme Cyclopentadienyl bzw. Fluorenyl in Komplexen mit Metallen der vierten Gruppe wurden anhand der jeweiligen Komplexverbindungen mit drei oder vier potentiellen π -Liganden — sogenannten 'sterisch überladenen' Komplexen — eingehend untersucht [1–13]. In den unverbrückten Tetracyclopentadienylverbindungen des Titans [6–8], Zirconiums [5,9,10] und Hafniums [10], Cp_4M ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$), weisen die Liganden im Festkörper unterschiedliche Koordination auf: während im Titan- und Hafniumkomplex jeweils zwei Cyclopentadienylliganden η^5 bzw. η^1 -Koordination besitzen, sind im entsprechenden Zirconiumkomplex drei Cyclopentadienylliganden η^5 und der vierte Cp-Ligand η^1 gebunden.

Im Zirconiumkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Flu})\text{Cl}$ [12] ist der Fluorenylligand hingegen über eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung gebunden; die beiden Cyclopentadienylliganden sind η^5 -koordiniert. Die Bindungsverhältnisse dieser Komplexe geben die — im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden — deutlich geringere Tendenz

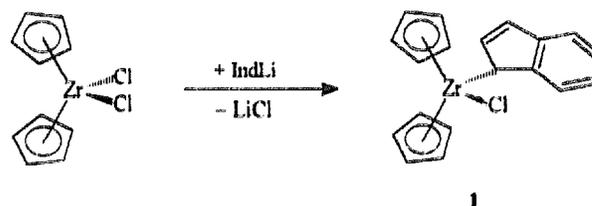
des Fluorenylliganden zur Ausbildung einer η^5 -Koordination wieder.

Der Indenylligand ist hinsichtlich seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften zwischen Cyclopentadienyl- und Fluorenylligand einzuordnen. Unverbrückte Komplexe des Typs $(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{Ind})\text{MCl}$ bzw. $(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{Ind})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{Cp, Ind, Flu}$) mit einem oder mehreren Indenylliganden waren bislang noch nicht bekannt.

2. Ergebnisse und Diskussion

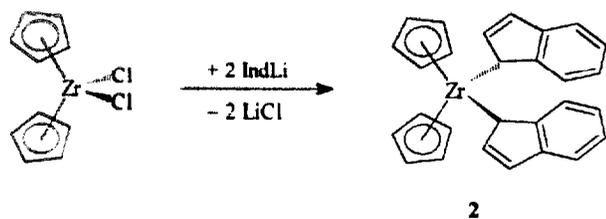
2.1. Synthese von Komplexen des Typs $(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{Ind})\text{MCl}$ bzw. $(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{Ind})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{Cp, Ind, Flu}$)

Vor diesem Hintergrund haben wir nun 'sterisch überladene' Komplexe mit einem oder zwei Indenylli-

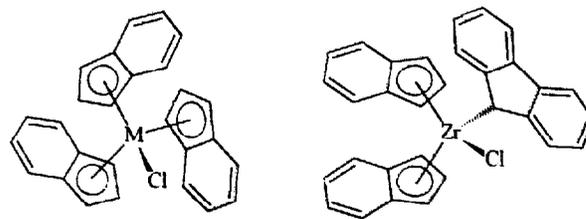


Schema 1.

* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.



Schema 2.



3: M = Zr

4: M = Hf

5

Schema 3.

ganden durch Reaktion von Zirconocendichlorid, Cp_2ZrCl_2 , oder Bis(indenyl)metallchlorid, Ind_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), mit einem bzw. zwei Äquivalenten Indenyl- oder Fluorenyllithium dargestellt. Die Koordination des Cyclopentadienyls, Indenyls oder Fluorenyls an das Zentralmetall kann prinzipiell nach drei verschiedenen Möglichkeiten erfolgen: die π -Liganden können η^1 , η^3 oder η^5 koordiniert werden (Schemas 1 und 2).

In den Komplexen 1 und 2 sind die Cyclopentadienylliganden η^5 -koordiniert; die Indenylliganden sind durch eine σ -Bindung an das Zirconium gebunden.

Außergewöhnliche Bindungsverhältnisse werden in den Tris(indenyl)metallchloridkomplexen 3 und 4 beobachtet: während in Lösung jeder der drei Indenylliganden in gleicher Weise an das Zentralmetall gebunden ist, findet man im Festkörper zwei η^5 -koordinierte und einen σ -gebundenen Indenylliganden. Die Indenylliganden unterliegen in Lösung einem — bezüglich der

NMR-Zeitskala — schnellen, ständigen Haptizitätswechsel $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$.

In Komplex 5 sind die Indenylliganden η^5 und der Fluorenylligand η^1 an das Zirconium koordiniert (Schema 3).

In den Bindungsverhältnissen der Komplexe 1–5 spiegelt sich die abnehmende Tendenz zur η^5 Koordination von Cyclopentadienyl über Indenyl zu Fluorenyl sowie der zunehmende räumliche Anspruch in derselben Reihenfolge wider.

2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–5

Die Komplexe 1–5 wurden mit Hilfe temperaturabhängiger ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Tabelle 1

 ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung ^a von 1–5

Komplex	$\delta(\text{H})$ (ppm)
1 (25°C)	7.47–7.43 (m,2), 7.12–7.08 (m,2), 6.45 (t,1) ($J(\text{H,H}) = 3.0$ Hz), 5.92 (s, 10), 5.85 (d,2) ($J(\text{H,H}) = 3.0$ Hz)
1 (–105°C)	7.61–7.50 (m(br),1), 7.40–7.28 (m(br),1), 7.16–7.08 (m(br),2), 6.56 (s(br),1), 6.43 (m(br),6), 5.29 (s(br),5), 5.03 (s(br),1)
2 (0°C)	7.65–7.60 (m,4), 7.19–7.14 (m,4), 6.44 (t,2) ($J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz), 6.05 (d,4) ($J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz), 5.42 (s,10)
2 (–60°C)	7.76–7.71 (m(br),2), 7.57–7.51 (m(br),2), 7.19–7.12 (m(br),4), 6.35 (s(br),2), 6.30 (t,2) ($J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz), 5.61 (s(br),2), 5.34 (s,10)
3 (25°C)	7.44–7.39 (m(br),6), 7.21–7.16 (m(br),6), 5.76 (t,3) ($J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz), 5.53 (d,6) ($J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz)
3 (–100°C)	7.53–7.48 (m(br),3), 7.17–7.08 (m(br),9), 6.08 (s(br),3), 5.76 (t,3) ($J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz), 4.69 (s(br),3)
4 (25°C)	7.46–7.40 (m,6), 7.25–7.17 (m,6), 5.78 (t,3) ($J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz), 5.32 (s(br),6)
4 (–40°C)	7.60–7.52 (m(br),3), 7.25–7.14 (m(br),9), 5.94 (s(br),3), 5.74 (t,3) ($J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz), 5.65 (s(br),3)
5 (25°C) ^b	8.04–7.99 (m,2), 7.65–7.60 (m,4), 7.32–7.15 (m,10), 6.47 (t,2) ($J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz), 6.16 (d,4) ($J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz), 5.53 (s,1)

^a In Dichlormethan- d_2 , δ [ppm] rel. CH_2Cl_2 (53.2). s = Singulett, m = Multiplett, d = Dublett, t = Triplet, br = breit.

^b In Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. CHCl_3 (77.24).

Tabelle 2

 ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung ^a von 1–5 ^b

Komplex	$\delta(\text{C}_q)$ (ppm)	$\delta(\text{CH})$ (ppm)
1 (25°C)	145.9	132.0, 122.8, 122.0, 114.3, 98.6
1 (–105°C)	148.7, 141.0	130.3, 124.3, 120.7, 120.7, 120.1, 115.7, 114.5, 78.4
2 (0°C)	144.5	128.0, 121.8, 121.1, 113.2, 98.6
3 (25°C)	132.7	125.0, 124.6, 124.5, 103.4
3 (–100°C)	132.4, 130.8	125.1, 124.5, 124.9, 123.5, 122.7, 105.9, 98.6
4 (25°C)	131.8	125.0, 124.7, 124.6, 102.0
4 (–40°C)	132.7, 130.7	125.0, 124.6, 124.2, 124.0, 122.9, 105.8, 96.3
5 (25°C) ^c	138.1, 128.2, 126.8	126.5, 125.4, 125.1, 122.5, 122.2, 119.9, 104.2, 101.7, 71.9

^a In Dichlormethan- d_2 , δ [ppm] rel. CD_2Cl_2 (53.8).

^b Von Komplex 2 konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum bei –60°C aufgenommen werden.

^c In Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. CDCl_3 (77.0)

sowie durch 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationspektroskopie charakterisiert. Die NMR-Daten sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** zeigt bei Raumtemperatur ein Triplet bei 5.76 ppm sowie ein Dublett bei 5.53 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.3$ Hz) für die Protonen 1/3 bzw. 2 der drei nicht unterscheidbaren Indenylliganden; das Signal für die Protonen 1/3 ist aufgrund einer — möglicherweise über einen Haptizitätswechsel $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ verlaufenden — eingeschränkten intramolekularen Rotation um die $\text{Ind}_\zeta\text{-Zr}$ -Achse verbreitert. Die beiden Multipletts bei 7.44–7.39 ppm und 7.21–7.16 ppm sind den Protonen in den Positionen 4/7 bzw. 5/6 der Indenylsechsringe zuzuordnen.

Während bei -20°C für die Protonen H(1)/(3) ein breites Signal beobachtet wird, sind bei -60°C zwei breite Signale zu erkennen. Die Koaleszenztemperatur T_c liegt bei -55°C (270 MHz); die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger beträgt 60.2 kJ/mol. Bei -100°C werden schließlich zwei Dubletts für die Protonen H(1)/(3) bei 6.08 und 4.69 ppm erhalten; die Rotation um die Achse $\text{Ind}_\zeta\text{-Zr}$ ist 'eingefroren'. Die Signale für die Protonen in den Positionen 2 sowie 4/7 und 5/6 des Indenylliganden erscheinen bei 5.76 ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.3$ Hz), 7.11–7.08 und 7.53–7.48/7.19–7.12 ppm. Demnach ist jeder der drei Indenylliganden bei -100°C — ebenso

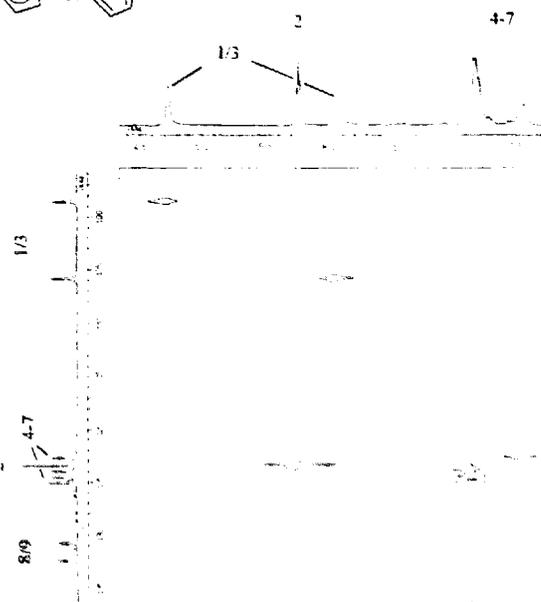
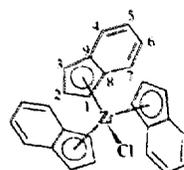


Abb. 2. 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationsspektrum von **3** in CD_2Cl_2 bei -80°C .

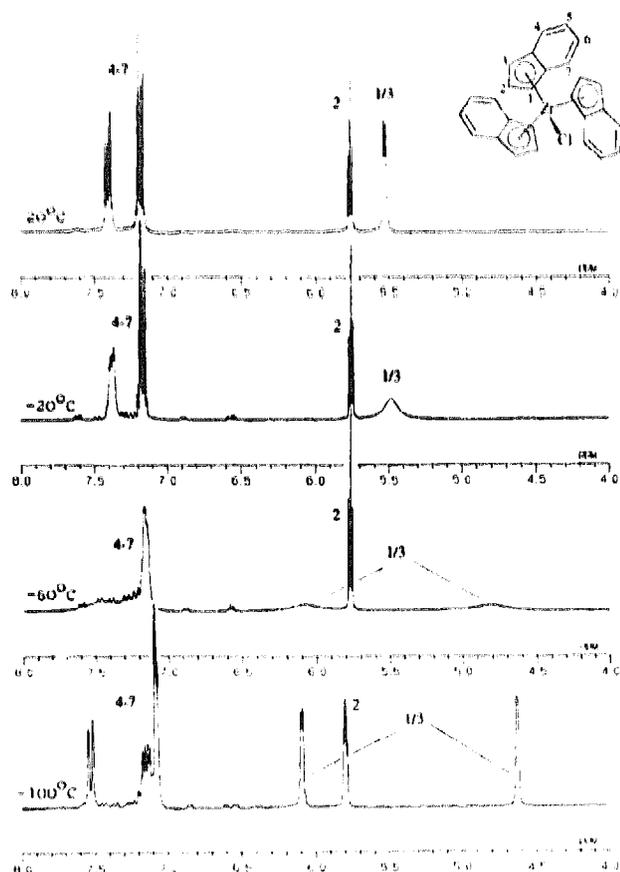


Abb. 1. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **3** in CD_2Cl_2 .

wie bei Raumtemperatur — in gleicher Weise an das Zentralmetall koordiniert (Abb. 1).

Analog werden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** bei -80°C für die — aufgrund der gehinderten intramolekularen Rotation um die $\text{Ind}_\zeta\text{-Zr}$ -Achse — unterschiedlichen Kohlenstoffatome des Indenylliganden neun Signale erhalten, die mit Hilfe der 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationsspektroskopie zugeordnet werden konnten. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Indenylfünfrings finden sich bei 123.5, 105.9 und 98.6 ppm. Die Signale für die tertiären Kohlenstoffatome der Indenylsechsringe erscheinen bei 125.1, 124.5, 124.9 und 122.7 ppm. Für die quartären Kohlenstoffatome C(8) und C(9) werden zwei Signale bei 132.4 und 130.8 ppm beobachtet (Abb. 2).

2.3. Molekülstruktur von **4**

Tris(indenyl)hafniumchlorid (**4**) weist im Festkörper — ebenso wie Tris(cyclopentadienyl)hafniumchlorid [2,3] — zwei η^5 -koordinierte und einen η^1 -koordinierten Indenyl- bzw. Cyclopentadienylliganden auf. Dagegen ist bei dem von Burns und Mitarbeitern [14] synthetisiertem Tris(indenyl)uranchlorid jeder der drei potentiellen π -Liganden η^5 -koordiniert. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konvergierte die Verfeinerung der Kristallstruktur nicht zufriedenstellend und es ergaben sich z.T. sehr hohe Standardabweichungen

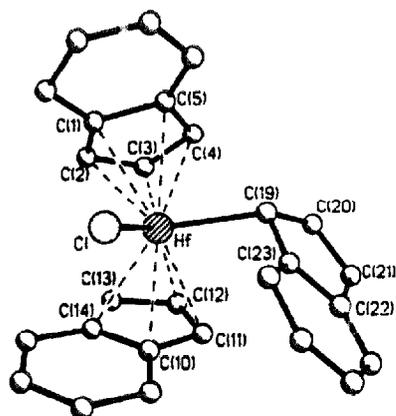


Abb. 3. Molekülstruktur von 4.

in den Parametern. Deshalb kann hier nur die — sicher korrekte — Molekültopologie wiedergegeben werden. Auf eine detaillierte Diskussion von Bindungswinkeln und -abständen wird verzichtet (Abb. 3).

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung von 1 und 3–5

Zu einer Lösung von 2.4 mmol Inden oder Fluoren in 50 ml Diethylether gibt man 1.5 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan). Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch bei -20°C mit der äquimolaren Menge an L_2MCl_2 [15,16] ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{L} = \text{Cp}$, Ind ; $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{L} = \text{Ind}$) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Toluol extrahiert und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausbeuten: 70–80%.

3.2. Darstellung von 2

Eine Lösung von 0.6 ml (4.8 mmol) Inden in 50 ml Diethylether wird mit 3.0 ml Butyllithium (1.6 M in Hexan) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man

gibt bei -20°C 0.70 g (2.4 mmol) Cp_2ZrCl_2 zu und rührt das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand über Natriumsulfat mit Toluol extrahiert. Das Filtrat wird eingeeengt und bei -78°C kristallisiert. Ausbeute: 70–80%.

Dank

Wir danken der Phillips Petroleum Company, USA, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] C.R. Lucas, M. Green, R.A. Forder, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 97.
- [2] G.M. Diamond, M.L.H. Green, N.A. Popham, A.N. Chernega, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 2535.
- [3] R.J. Strittmatter, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 552.
- [4] J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 985.
- [5] P. Etievant, B. Gautheron, G. Tainturier, *Bull. Soc. Chim. Fr. Part II* (1978) 292.
- [6] J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. deBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3592.
- [7] J.L. Calderon, F.A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3587.
- [8] J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3801.
- [9] V.I. Kulishov, E.M. Brainina, N.G. Bokiy, Y.T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 475.
- [10] R.D. Rogers, R.V. Bynum, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5238.
- [11] R.D. Rogers, R.V. Bynum, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1980) 692.
- [12] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milus, *J. Organomet. Chem.* 530 (1997) 107.
- [13] G.M. Diamond, M.L.H. Green, P. Mountford, N.A. Popham, A.N. Chernega, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 103.
- [14] J.H. Burns, P.G. Laubereau, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2789.
- [15] E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1966) 3548.
- [16] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 156.