

Preliminary communication

FIXIERUNG UND AKTIVIERUNG VON CO₂ UND CS₂ DURCH Cp₂M(PMe₃)₂-KOMPLEXE (Cp = η⁵-CYCLOPENTADIENYL; M = Ti, Zr)

HELMUT G. ALT *, KARL-HEINZ SCHWIND

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

und MARVIN D. RAUSCH

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

(Eingegangen den 29. November 1986)

Summary

The bis(trimethyl)phosphine complexes Cp₂M(PMe₃)₂ (M = Ti, Zr) react immediately with CO₂ and CS₂ yielding the new complexes Cp₂Ti(CO₂)(PMe₃) and Cp₂Ti(CS₂)(PMe₃) in high yields. NMR and IR spectra indicate that the heteroallene is coordinated to the metal in a "side-on" manner. The Zr compound Cp₂Zr(PMe₃)₂ reduces CO₂ to give CO and a Cp₂ZrO polymer.

Zur Fixierung von Kohlendioxid eignen sich vorwiegend Komplexverbindungen, in denen das Metall eine hohe Elektronendichte besitzt [1–3]. Gute Voraussetzung zur Fixierung und Aktivierung von Kohlendioxid sollten demnach die Komplexe Cp₂M(PMe₃)₂ (M = Ti, Zr) bieten [4,5], die eine relativ hohe Elektronendichte, oxophile Metalle und leicht dissoziierbare PMe₃-Liganden aufweisen.

In der Tat gelingt es, bei der Umsetzung einer Pentanlösung von Cp₂Ti(PMe₃)₂ (1) mit CO₂ einen PMe₃-Liganden zu verdrängen, wobei in sehr guten Ausbeuten

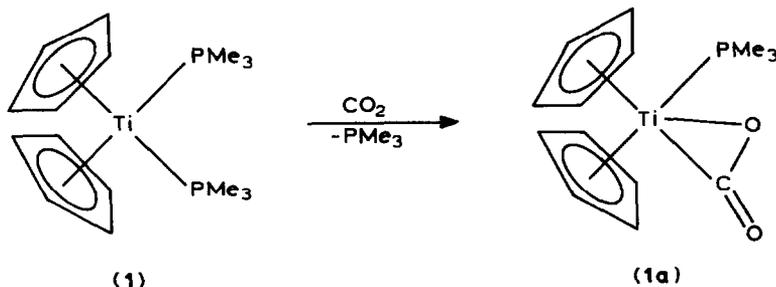


TABELLE 1

IR-, ^1H -, ^{13}C - UND ^{31}P -NMR DATEN FÜR $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CX}_2)(\text{PMe}_3)$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)

	IR ^a $\nu(\text{CX}_2)$ (cm^{-1})	^1H -NMR ^b (ppm)		^{13}C -NMR ^b (ppm)			^{31}P -NMR ^b $\delta(\text{PMe}_3)$ (ppm)
		$\delta(\text{Cp})$ [$J(\text{P},\text{H})$ (Hz)]	$\delta(\text{PMe}_3)$ [$J(\text{P},\text{H})$ (Hz)]	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{PMe}_3)$ [$J(\text{P},\text{C})$ (Hz)]	$\delta(\text{CX}_2)$ [$J(\text{P},\text{CP})$ (Hz)]	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO}_2)$ (PMe_3)	1673	5.47(d, 10H) [2.2]	1.31(d, 9H) [7.3]	103.9	13.9(d) [17.1]	212.3(d) [17.1]	36.6
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CS}_2)$ (PMe_3)	1107	5.34(d, 10H) [3.2]	1.59(d, 9H) [7.1]	106.4	16.8(d) [19.5]	^c	17.5

^a KBr-Pressling. ^b In CDCl_3 bei -20°C . ^c Nicht auffindbar.

(93%) der gelbe, amorph aussehende Kohlendioxidkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)$ (**1a**) resultiert, der den ersten CO_2 -Komplex des Titans darstellt, in dem das CO_2 -Molekül aufgrund spektroskopischer Befunde (Tabelle 1) "side-on" an das Metall koordiniert ist.

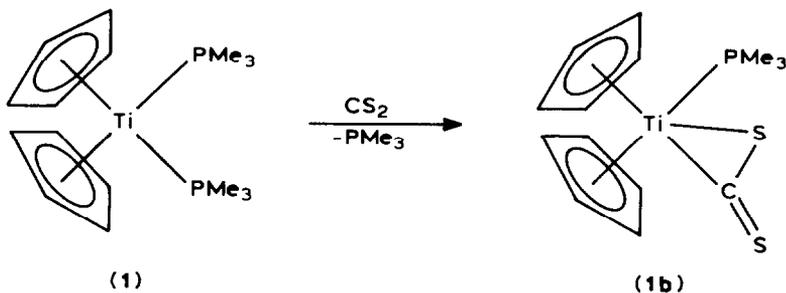
Das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt scharfe Signale für die beiden Cp- und den PMe_3 -Liganden. Die Aufspaltung des Cp-Signals zum Dublett beweist, dass der PMe_3 -Ligand direkt an das Metall gebunden ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) erkennt man für das Kohlenstoffatom des CO_2 -Liganden ein Dublettsignal bei 212.3 ppm. Die Grösse der Kopplungskonstante ($J(\text{P},\text{C})$ 17.1 Hz) beweist, dass auch das Kohlenstoffatom des CO_2 -Liganden an das Titan gebunden ist.

Im IR-Festkörperspektrum von **1a** erscheint eine intensive Bande bei 1673 cm^{-1} , die als Streckschwingung des CO_2 -Liganden interpretiert werden kann. Diese spektroskopischen Befunde sprechen für eine "side-on"-Koordination des CO_2 -Liganden an das Metall.

Der Komplex **1a** ist als Feststoff bis 80°C beständig, "zersetzt" sich aber in Lösung oberhalb 0°C , wobei als Produkt freies CO_2 und die Carbonylkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ nachgewiesen werden können.

Auch das Heterokummulen CS_2 eignet sich als Komplexligand. Der Komplex **1b** kann durch Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent CS_2 in Pentanlösung bei 0°C erhalten werden.



Auch hier stehen die spektroskopischen Daten (Tabelle 1) mit einer "side-on"-Koordination des CS₂-Moleküls an das Zentralatom in Einklang. Das IR-Festkörperspektrum von **1b** zeigt Absorptionsbanden bei 1107 und 672 cm⁻¹, die einer ν(C=S)- bzw. einer ν(C-S)-Schwingung zugeordnet werden können. Beide Absorptionsbanden liegen in einem Bereich, der für "side-on"-koordiniertes CS₂ typisch ist [6].

Die strukturelle Verwandtschaft von **1b** mit **1a** spiegelt sich auch in den NMR-Spektren wider (Tabelle 1). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die Cp- und den PMe₃-Liganden Resonanzsignale mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen und analogen Multiplizitäten. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnte das erwartete Dublettsignal für das C-Atom des CS₂-Liganden jedoch nicht beobachtet werden.

Cp₂Zr(PMe₃)₂ (**2**) bildet im Gegensatz zu **1** keinen stabilen CO₂-Komplex. In Lösung reduziert **2** in einer augenblicklichen Reaktion CO₂ zu CO, wobei ein unlösliches, polymeres Produkt ausfällt, das aus Cp₂Zr-Einheiten und Sauerstoff aufgebaut zu sein scheint. Als Reaktionsgas lässt sich Kohlenmonoxid nachweisen. Wir nehmen an, dass zunächst ein zu **1a** analoger CO₂-Komplex gebildet wird, der aber aufgrund der hohen Oxophilie des Zirkoniums sofort Kohlenmonoxid in Freiheit setzt.

Die Zr-Verbindung **2** reagiert zwar mit CS₂, aber eine eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte steht noch aus. Auch mit COS ergeben **1** und **2** Reaktionsprodukte, die äusserst empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind und noch nicht aufgeklärt werden konnten.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Pentan wurde über K/Na-Legierung getrocknet und frisch destilliert. Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL FX 90Q-Gerät aufgenommen. Die angegebenen δ-Werte beziehen sich auf das Lösungsmittelsignal von CDCl₃ (¹H: 7.24 ppm, ¹³C: 77.0 ppm) bzw. ext. H₃PO₄. Für die Aufnahme der IR-Festkörperspektren wurde ein Perkin-Elmer 983G-Spektrometer benützt.

Reaktion von 1 mit CO₂. 250 mg (0.76 mmol) **1** werden in 40 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird mit flüssigem N₂ eingefroren, das übrige Volumen des Schlenkrohres im HV evakuiert und anschliessend mit CO₂-Gas gefüllt. Kurz nach dem Auftauen bildet sich ein flockiger, gelber Niederschlag. Die Reaktionslösung wird noch 10 Min bei Raumtemperatur gerührt, dann wird der Pentanüberstand dekantiert, der Niederschlag mit 20 ml Pentan gewaschen und dann im HV getrocknet. Ausbeute: 210 mg (93%), Zersetzungstemp.: 80°C; CHCl₃-Lösungen zersetzen sich oberhalb 0°C. MS (EI, 70 eV): *m/e* 178 (Cp₂Ti⁺), *m/e* 76 (PMe₃⁺), *m/e* 44 (CO₂⁺); Elementaranalyse: Gef.: C, 55.63; H, 6.18; C₁₄H₁₉PO₂Ti ber.: C, 56.40; H, 6.42%.

Reaktion von 1 mit CS₂. 210 mg (0.64 mmol) **1** werden in 50 ml Pentan gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 1 ml einer 0.64 molaren CS₂/Pentanlösung versetzt. Sofort bildet sich ein ockerfarbener, flockiger Niederschlag. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionslösung noch 10 Min bei Raumtemperatur gerührt. Der Pentanüberstand wird dekantiert, das ockerfarbene Produkt **1b** zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 150 mg (71%), Zersetzungstemp.: 135°C; CHCl₃-

Lösungen von **1b** zersetzen sich oberhalb 0°C. Elementaranalyse: Gef. C, 49.51; H, 5.63; C₁₄H₁₈PS₂Ti ber.: C, 50.91; H, 5.80%.

Reaktion von 2 mit CO₂. 150 mg (0.40 mmol) **2** werden in 20 ml Pentan gelöst. Das übrige Volumen des Schlenkrohrs wird evakuiert und mit CO₂-Gas gefüllt. Sofort bildet sich ein feiner, farbloser Niederschlag und CO-Gas. Der Pentanüberstand wird dekantiert und das farblose Produkt im HV getrocknet. Ausbeute: 80 mg. Das Produkt ist in allen gängigen, organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Elementaranalyse liefert C,H-Werte, die für das zunächst angenommene (Cp₂ZrO)_x zu niedrig liegen.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der National Science Foundation, dem Fond der Chemischen Industrie und der NATO finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.) Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 8 (1982) 225.
- 2 D. Walter und E. Dinjus, Z. Chem., 23 (1983) 237.
- 3 D. Palmer und R.v. Eldick, Chem. Rev., 83 (1983) 651.
- 4 L.B. Kool, M.D. Rausch, M. Herberhold, H.G. Alt, U. Thewalt und B. Wolf, Angew. Chem., 97 (1985) 425; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 394.
- 5 L.B. Kool, M.D. Rausch, M. Herberhold, H.G. Alt, U. Thewalt und B. Honold, J. Organomet. Chem., 320 (1987) 37.
- 6 J.S. Butler und A.E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66 (1974) 161.