

# Organozirconium-Verbindungen

## Inhalt:

- 1 Einleitung
- 2 Aufbau von Zirconocen und seinen Derivaten
- 3 Stabilität der Zirconocen-Komplexe
- 4 Darstellung von Zirconocen-Derivaten
- 5 Chemie von Zr-Carbenen
- 6 Anwendungsmöglichkeiten für Zirconocen-Derivate
- 7 Literatur

## 1 Einleitung

Beispiele für die Verwendung von Zirconium in der Organischen Chemie sind Ziegler-Natta Polymerisationen oder das Schwartz-Reagenz  $\text{HZrCp}_2\text{Cl}$ , mit dessen Hilfe Hydrozirconierungen von Alkenen und Alkinen durchgeführt werden können.

Hierbei handelt es sich um Zirconium-IV-Chemie. Seit Ende der 70er Jahre haben sich die Arbeitskreise um Ei-ichi Negishi, Purdue University, Indiana, USA und Tamotsu Takahashi, Hokkaido University, Japan intensiver mit Alken- und Alkin-Komplexen des Zirconocens  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  beschäftigt.

Dabei wurde auch die Chemie der Zr-III- und Zr-II-Komplexe erforscht, die im Folgenden in ihren Grundzügen dargestellt werden soll.

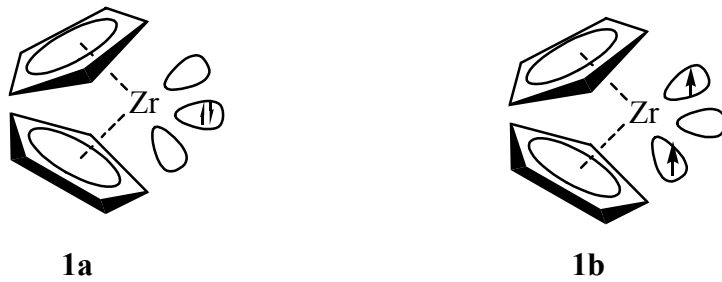
Um die Chemie von Zirconocen-Derivaten verständlich zu machen, soll zunächst die Struktur und die Stabilität von Zirconocen-Komplexen erläutert werden. Des Weiteren werden häufig verwendete Zirconocen-äquivalente Reagenzien sowie deren Reaktionen vorgestellt.

Im wesentlichen basieren alle Reaktionen, an denen Zirconocen-Komplexe beteiligt sind, auf dem gleichen Reaktionsschema. Durch Austauschreaktionen oder unterschiedliche Aufarbeitungen der Komplexe bieten sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Das Besondere an Zirconocen-Derivaten ist, dass sich Alkene und Alkine aktivieren lassen, die eigentlich aufgrund ihrer funktionellen Gruppen eher unreaktiv sind.

## 2 Aufbau von Zirconocen:

Bei Zirconocen (**1**) handelt es sich um einen Carben-Komplex, der durch zwei Strukturen ausgedrückt werden kann: eine Singulett-Form (**1a**), in der die freien d-Elektronen des Zirconiums gepaart auftreten, und eine Triplett-Form mit ungepaarten Elektronen (**1b**):



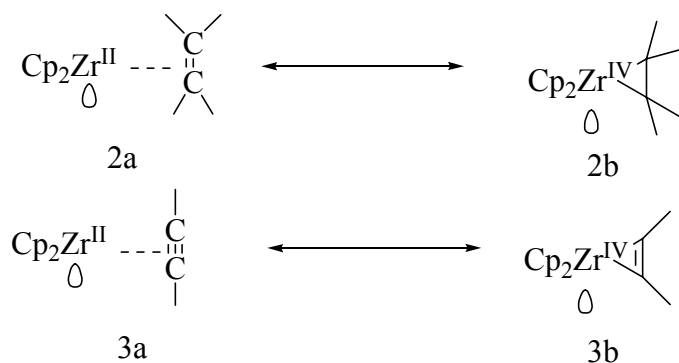
Schema 2.1. Singulett-(1a) und Triplett (1b)-Struktur von Zirconocen

Nach der 18-Elektronenregel streben die vor einem Edelgas stehenden Übergangselemente danach, durch Elektronenaufnahme bei der Komplexbildung die 18er-Gruppierung ( $d^{10}s^2p^6$ ) des Edelgases zu erlangen. Diese Komplexe sind gesättigt, sie werden durch die Elektronenaufnahme stabilisiert.

Zirconocen ist eine 14-Elektronen  $Zr^{II}$ -Spezies und somit in Hinblick auf die 18-Elektronen-Regel ein ungesättigter Komplex: Es hat insgesamt zwölf Elektronen aus den Cyclopentadienyl-Anion-Liganden und zwei Valenzelektronen aus dem eigenen d-Orbital.

### 3 Stabilität der Zirconocen-Komplexe

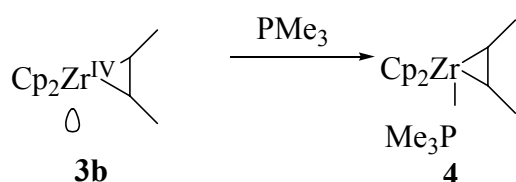
Das Zirconocen ist als 14-Elektronen Spezies nicht isolierbar, da es sich um eine reaktive Elektronenmangelverbindung handelt. Indem Zirconocen mit seinen freien d-Orbitalen in der Valenzschale mit  $\pi$ -Donoren (z.B. Alkene / Alkine) in Wechselwirkung tritt, können sie 16-Elektronen-Komplexe bilden (2a und 3a):



Schema 3.1.  $\eta$ -Komplexe des Zirconocens

Bei den Komplexen **2a** und **3a** handelt es sich um  $\eta$ -Komplexe. Hierbei handelt es sich um Verbindungen in denen das Zirconium die formale Oxidationsstufe +II besitzt. Es ist möglich diese Verbindungen auch als Metallacyclen **2b** und **3b** zu formulieren. Hierin hat das Metall formal die Oxidationsstufe +IV. Diese Strukturen können als Resonanzhybride angesehen werden.

Die  $\eta$ -Komplexe **2a** und **3a** sind mit 16 Elektronen jedoch noch immer ungesättigt. Sie können über das verbliebene freie d-Orbital 2-Elektronen-Donoren wie Trimethylphosphin binden. Auf diese Weise wird eine 18-Elektronen Konfiguration erreicht, welches zu einer Stabilisierung des Komplexes führt. Aus den Kristallstrukturen dieser 18-Elektronen-Verbindungen lassen sich strukturelle Rückschlüsse auf die 16-Elektronen- und 14-Elektronen-Spezies ziehen. Dieser Komplex **4** kann isoliert werden:



*Schema 3.2. Phosphin-stabilisierter Zirconocen-Komplex*

Bei den bis hierhin aufgeführten Verbindungen handelt es sich um  $\text{Zr}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Verbindungen. Es gibt zusätzlich wesentlich stabilere dimere  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Komplexe. Diese sind zwar strukturell sehr interessant, sie sind aber so unreaktiv, dass sie für Synthesen unbrauchbar sind.

#### **4 Darstellung von Zirconocen-Derivaten:**

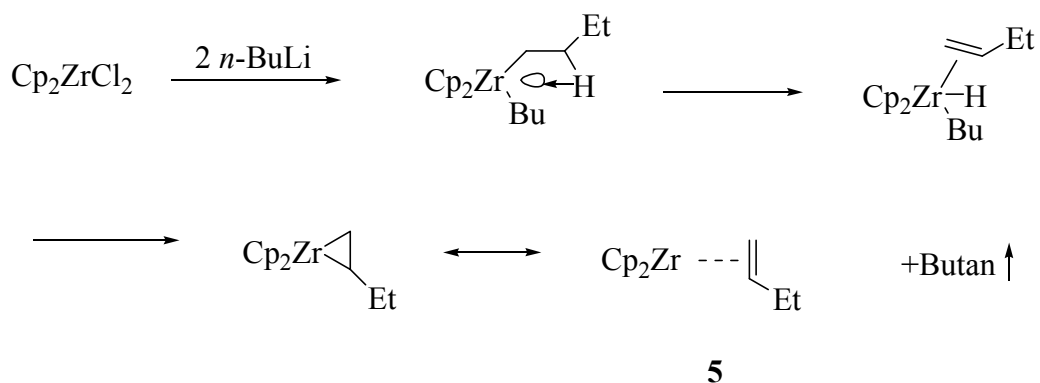
Als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Zirconocen-Derivaten wird meistens Zirconocendichlorid ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) verwendet.

Man hat versucht 14-Elektronen-Zirconocen durch Reduktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit Metallen wie Natrium oder Magnesium herzustellen, es konnte weder isoliert noch näher charakterisiert werden.

Als  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Äquivalente können in Reaktionen aber die durch Liganden stabilisierten 16-Elektronen-Komplexe eingesetzt werden. Häufig verwendete Zirconocen-Derivate sind  $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$  (Negishi-Reagenz) und  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ .

#### 4.1. Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$

##### Mechanismus: Transmetallierung

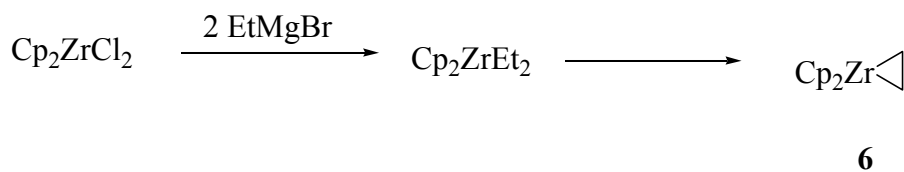


Schema 4.1.1. Darstellung des Negishi-Reagenzes

Zunächst bildet sich laut dem Protokoll von Negishi/Takahashi aus Zirconocendichlorid das Dibutylzirconocen, welches im zweiten Schritt eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung eingeht. Diese Reaktion tritt bei Alkylderivaten des Zirconocens sehr häufig auf, die Wechselwirkung des  $\beta$ -H-Atoms mit dem leeren d-Orbital spielt hier eine entscheidende Rolle. Man erhält Zirconocen(1-Buten) (**5**), dieser Komplex dient in weiteren Reaktionen als  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Äquivalent.

#### 4.2. Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ :

Umsetzung mit einem Grignard-Reagenz:

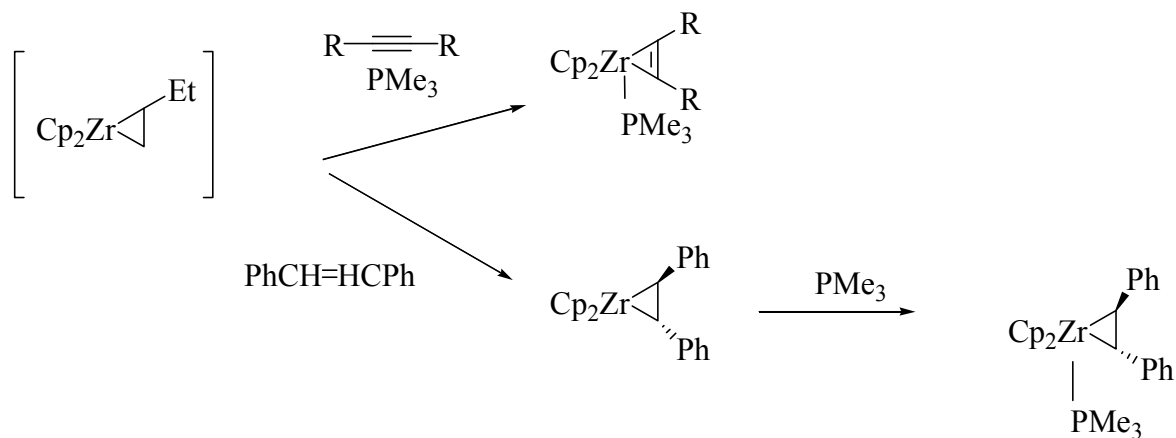


Schema 4.2.1.

Das Diethylzirconocen reagiert wie auch das Dibutylzirconocen (analog 4.1.) weiter, indem es eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung eingeht. Man erhält das Metallacyclopropan **6**.

#### 4.3. Vergleich der Reagenzien $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ und $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$ :

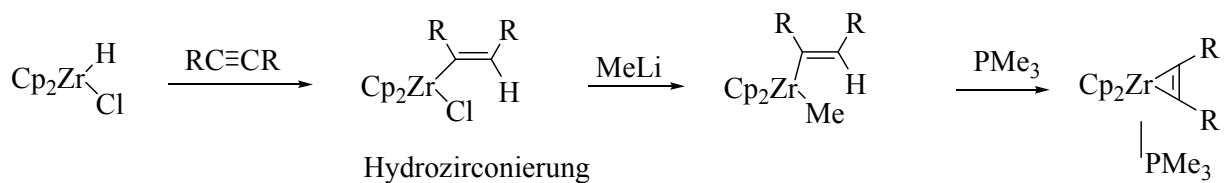
Die beiden Reagenzien unterscheiden sich deutlich in ihrer Stabilität: Der Butyl-Ligand ist wesentlich labiler als der Ethyl-Ligand. Das zeigt sich darin, dass der Butyl-Ligand freigesetzt wird, sobald der Komplex mit weiteren ungesättigten Verbindungen versetzt wird. Der Ethyl-Ligand bleibt im Komplex und wird in das neue Produkt mit eingebunden. Das Negishi-Reagenz ist synthetisch wichtiger, es wird häufig weiter umgesetzt:



Schema 4.3.1. Reaktionen von Zirconocen(1-Buten)

#### 4.4. Hydrozirconierung nach Erker / Buchwald:

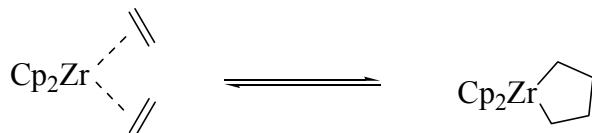
Die Arbeitsgruppe um Erker und Buchwald setzten nicht Zirconocendichlorid sondern das Schwartz-Reagenz  $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$  als Edukt ein, hierbei werden die Metallacyclen über eine Hydrozirconierung mit Hilfe von Organolithium-Reagenzien gebildet:



*Schema 4.4.1. Bildung der Metallacyclen nach Erker / Buchwald*

### 5 Chemie von Zr-Carbenen:

#### 5.1. Allgemeines Reaktionsschema:

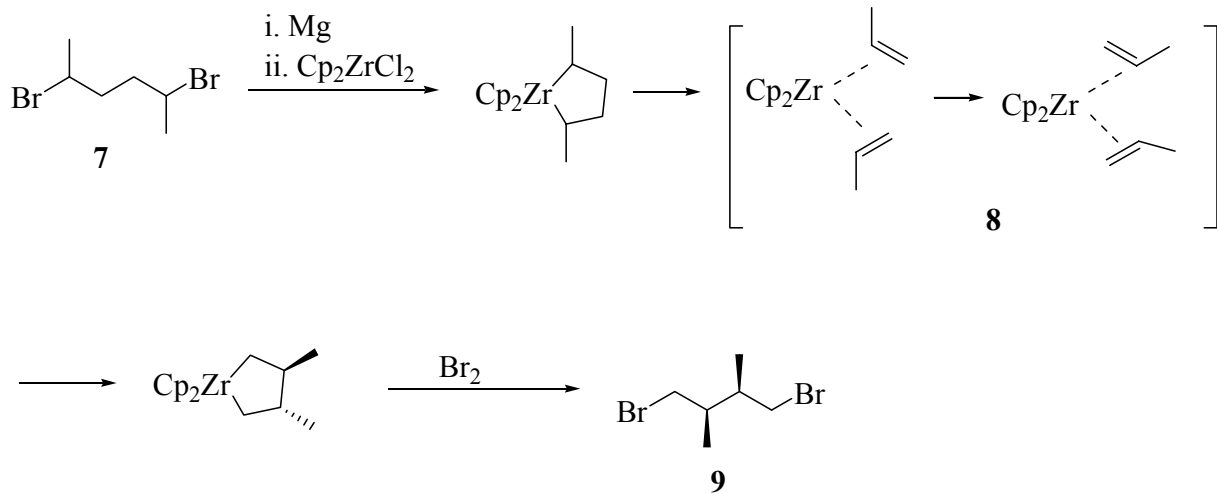


*Schema 5.1.1.*

Der allgemeine Mechanismus beruht darauf, dass Zirconocen aufgrund der leeren d-Orbitale mit zwei ungesättigten Komponenten in Wechselwirkung treten kann. Die reduzierte Struktur steht immer mit der zyklischen Form des Zirconium-Komplexes im Gleichgewicht (s. Schema 3.1.), wobei eine  $\beta,\beta'$ -C-C-Bindung gebildet, bzw. gebrochen wird.

Dieser postulierte Mechanismus kann die Isomerisierung von 2,5-Dibromhexan erklären:

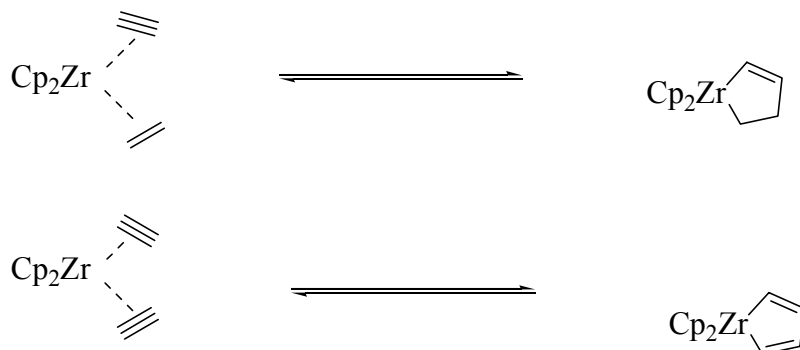
### 5.1.a Isomerisierung von 2,5-Dibromhexan:



Schema 5.1.1.a

Im ersten Schritt der Reaktion wird durch das Magnesium eine Grignard-Verbindung erzeugt. Damit erreicht man an C<sub>2</sub> und C<sub>5</sub> eine Umpolung, die C-Atome an 7 sind nun negativ polarisiert und können mit Dichlorzirconocen einen Zirconacyclopentanring bilden. Da das gebildete Metallacyclopentan mit dem η-Komplex im Gleichgewicht steht, wird die β,β'-C-C-Bindung gebrochen, man erhält das Intermediat 8. Aus sterischen Gründen dreht sich im Intermediat das Alken, so dass ein neues Cyclopentan entsteht, in dem die Substituenten möglichst weit vom Metall entfernt sind. Durch Aufarbeitung mit Brom erhält man das Isomer 9.

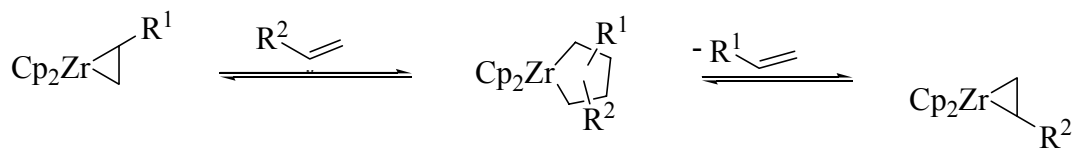
Natürlich kann die Reaktion auch mit Alkinen ablaufen:



Schema 5.1.2. Allgemeiner Reaktionsmechanismus mit Alkinen

## 5.2. $\pi$ -Substitution:

Neben der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung ist die  $\pi$ -Substitution eine wichtige Reaktion der Zr-Carbene. In Abschnitt 4.3. wurde schon angesprochen, dass labile Liganden bei Anwesenheit von weiteren  $\pi$ -Komponenten freigesetzt werden. Dies geschieht durch einen assoziativen Additions-Eliminierungs-Mechanismus:

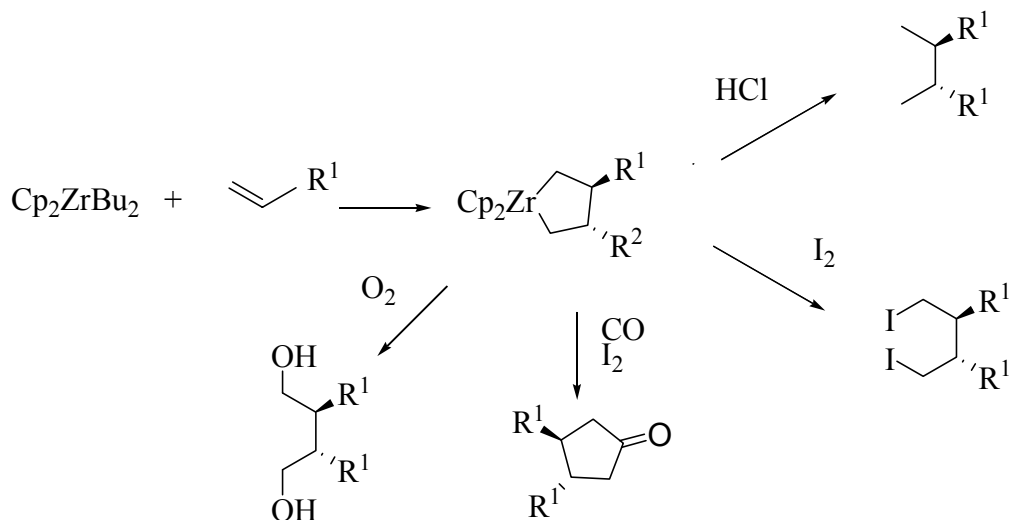


Schema 5.2.1. Allgemeines Schema der  $\pi$ -Substitution

## 6 Anwendungsmöglichkeiten für Zirconocen-Derivate

### 6.1. Aufarbeitungsmöglichkeiten für Zirconocen-Derivate:

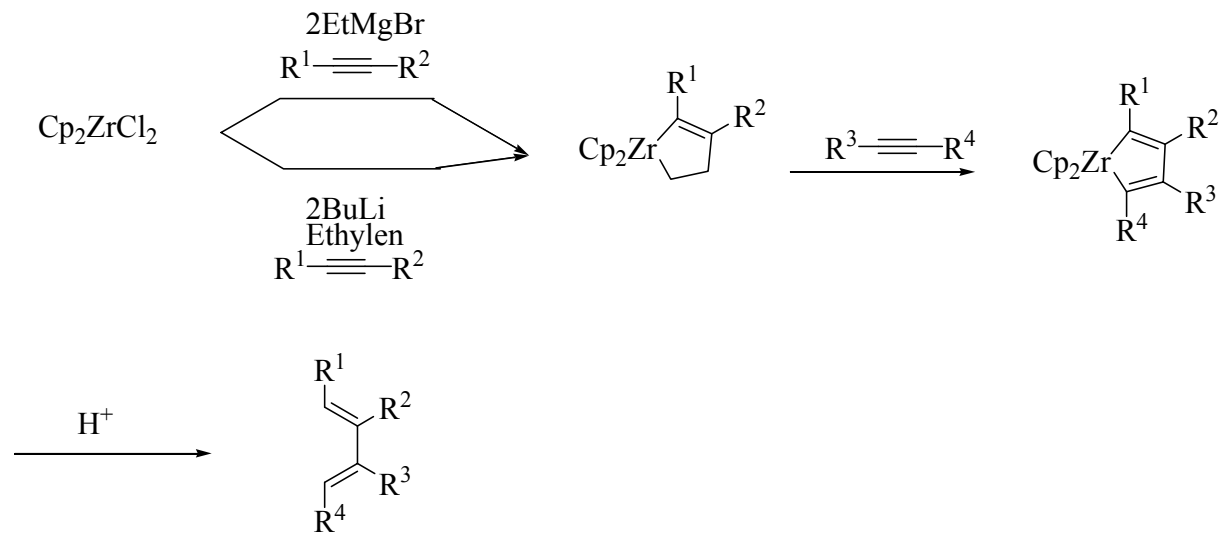
Die Anwendungsmöglichkeiten für Zirconocen-Derivate ergeben sich im Wesentlichen aus den verschiedenen Aufarbeitungsmöglichkeiten:



Schema 6.1.1. Übersicht über einige Aufarbeitungsmöglichkeiten für Zirconocene

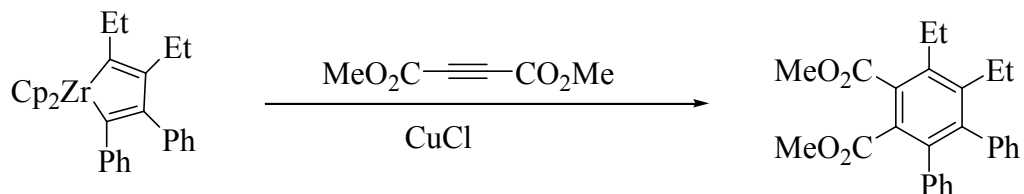
## 6.2. Bildung unsymmetrischer Diene:

Setzt man Zirconacyclopentene bei 50°C mit einem weiteren Alkin um, erhält man in hohen Ausbeuten unsymmetrisch substituierte Zirconacyclopentadiene. Dabei wird die  $\beta,\beta'$ -C-C-Bindung gebrochen und neu geknüpft. Die Ethylen-Komponente des Ringes wird durch das zweite Alkin ersetzt. Durch saure Aufarbeitung erhält man die entsprechenden Diene:



Schema 6.2.1. Bildung unsymmetrischer Diene aus Alkinen

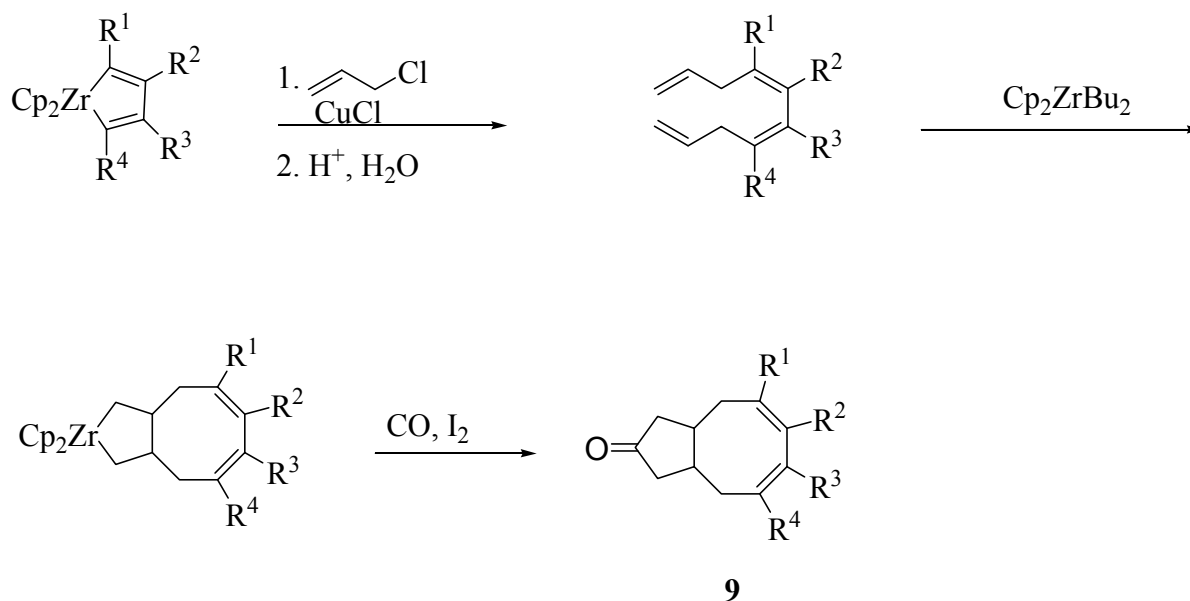
Wird das Zirconacyclopentadien in Gegenwart von  $\text{CuCl}$  mit einem dritten Alkin umgesetzt, welches elektronenziehende Gruppen hat, entstehen in hohen Ausbeuten mehrfachsubstituierte Benzolderivate:



Schema 6.2.2. Beispiel zur Darstellung mehrfachsubstituierter Benzolderivate

### 6.3. Kupferkatalysierte Allylierung:

Eine weitere Aufarbeitungsmöglichkeit besteht in der kupferkatalysierten doppelten Allylierung von Zirconacyclopentadienen. Dabei entstehen stereoselektiv 1,4,6,9-Tetraene, die wiederum mit Dibutylzirconocen cyclisiert werden können. Arbeitet man nun weiter mit Kohlenmonoxid auf, erhält man in hohen Ausbeuten das Keton **9**:



Schema 6.3.1. Aufarbeitung durch Kupferkatalysierte Allylierung

Ketone mit dem Substitutionsmuster **9** können also in einem Schritt durch Umsetzung von zwei Alkinen, zwei Äquivalenten Allylchlorid und Kohlenstoffmonoxid dargestellt werden.

### 7 Literatur:

Ei-ichi Negishi, Tamotsu Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 755-769

Tamotsu Takahashi, Martin Kotora, Ryuichiro Hara, Zhenfeng Xi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2591-2602.