

Neue Diimidochrom(VI)- und Diphosphoraniminatotitan(IV)-Chelatkomplexe

Metallocen-alternative Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Lars Kölling

aus Bielefeld

Bielefeld 2001

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:

Prof. Dr. U. Siemeling
Prof. Dr. L. Weber

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis März 2000 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld sowie von April 2000 bis September 2001 im Fachbereich Physik der Universität Gesamthochschule Kassel angefertigt.

Zunächst möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. U. Siemeling, herzlich für die Bereitstellung des reizvollen Themas bedanken. Besonders profitieren konnte ich von seiner steten Diskussionsbereitschaft sowie der motivierenden und anregungsvollen Betreuung. Darüber hinaus danke ich ihm für sein Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat, und seine vorbehaltlos gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. G. Fink vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung sowie seinen Mitarbeitern Herrn Dipl.-Chem. E. Kaminsky und Herrn Dipl.-Chem. A. Kiefer danke ich für die sehr kooperative Art der Zusammenarbeit. Dank schulde ich zudem Herrn Prof. J. Sundermeyer für seine Unterstützung auf dem Gebiet der TADDAMINE und davon abgeleiteter Komplexverbindungen.

Des weiteren bin ich Frau Dipl.-Chem. K. Bausch, Herrn Dipl.-Ing. K.-P. Mester, Herrn Dr. O. Kuhnert und Herrn Dr. M. Maurer für die Aufnahme der NMR-Spektren; Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen; den Mitarbeitern den Arbeitsgruppen von Prof. H.-F. Grützmaker sowie Prof. J. Mattay für die Aufnahme der Massenspektren, Frau B. Michel für die Durchführung der CHN-Analysen sowie Frau A. Pilz für die Durchführung präparativer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. L. Pumpenmeier für die präparativen Arbeiten in dem von ihm abgeleisteten Praktikum.

Dem Arbeitskreis danke ich für das herzliche Arbeitsklima. Die perfekte Kooperation gerade nach dem Umzug nach Kassel mit vielseitiger Unterstützung von Dipl.-Chem. I. Scheppelmann, Dipl.-Chem. J. Vor der Brüggen, Dipl.-Chem. K. Bausch, Dipl.-Chem. T. Auch, A. Pilz, S. Funke, C. Weigelt, J. Sandrock, Dipl.-Chem. J. Nistal, Dr. H. Fink, Dr. J. Uebach, Dr. O. Kuhnert, Dr. S. Tomm und Dr. U. Vorfeld möchte ich ausdrücklich hervorheben. Besonders Oli danke ich für die großartige gemeinsame Zeit im Labor in Bielefeld, die mir unvergeßlich in Erinnerung bleiben wird!

Meiner lieben Doro danke ich ganz besonders für ihre beständige und umfassende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	8
2.1 Organoimido-Metall(VI)-Komplexe der Gruppe 6	8
2.1.1 Di(organoimido)-Chrom(VI)-Komplexe	10
2.1.2 Organoimido-Molybdän(VI)-Komplexe	15
2.2 Phosphoraniminato-Komplexe	20
2.2.1 Komplexe mit zweizähligen Phosphoraniminatoliganden	23
2.2.2 Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexe	25
2.3 Gruppe-6-Imido- und Titan-Phosphoraniminato- komplexe als Olefinpolymerisationskatalysatoren	27
2.3.1 Metathesepolymerisation mit Imidokomplexen	27
2.3.2 Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation mit Imidokomplexen	29
2.3.3 Olefinpolymerisation mit „nicht-Imido“-Chromkomplexen	31
2.3.4 Olefinpolymerisation mit Phosphoraniminatokomplexen	32
2.4 Polymerisation polarer Olefine	34
2.4.1 MMA-Polymerisation	34
2.4.2 AN-Polymerisation	34
2.4.3 VA-Polymerisation	35
2.4.4 Copolymerisation von MMA und AN	35
3 Ergebnisse und Diskussion	36
3.1 Synthese von Gruppe-6-Diimido-Chelatkomplexen	36
3.1.1 Synthese der Ligandvorstufen	36
3.1.2 Komplexierungsreaktionen	46
3.1.3 Substitutionsreaktionen am Metallzentrum	58

3.2 Polymerisationsexperimente mit Gruppe-6-Komplexen	68
3.2.1 Ethylenpolymerisation	68
3.2.2 MMA-Polymerisation	69
3.2.3 AN-Polymerisation	74
3.2.4 VA-Polymerisation	79
3.2.5 Copolymerisation von MMA und AN	79
3.2.6 Polymerisationsmechanismus	86
3.3 Synthese von Diphosphoraniminatotitan(IV)- Chelatkomplexen	89
3.3.1 Synthese der Ligandvorstufe	90
3.3.2 Komplexierungsreaktion	90
3.3.3 Substitution am Metallzentrum	91
3.4 Polymerisationsexperimente mit <i>ansa</i>-(1,3-Bis- (di-<i>tert</i>-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyl- titan(IV)	95
3.4.1 Polymerisation von AN und MMA	95
4 Experimenteller Teil	97
5 Zusammenfassung	129
Anhang	141
Literatur	157

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
AMMA	AN-MMA-Copolymer
AN	Acrylnitril
Ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
<i>ca.</i>	cirka
CGC	constrained geometry catalyst
cm	Zentimeter
CI	chemische Ionisation
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
D	Polydispersitätsindex (M_w/M_n)
d. h.	das heißt
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
e^-	Elektron(en)
eV	Elektronenvolt
Ed.	Editor
Eds	Editors
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et altera
g	Gramm
Gef.	Gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie

h	Stunde(n)
η	Haptizität
HDPE	High Density Polyethylene
IR	Infrarot
ⁱ Pr	iso-Propyl
Kat.	Katalysator
kJ	Kilojoule
L	Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LDPE	Low Density Polyethylene
LM	Lösemittel
m	meso (isotaktische Diade)
m	Multipllett
MAO	Methylaluminoxan
mbar	Millibar
Me	Methyl
mL	Milliliter
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
M_w	Massenmittel der Molmasse
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PAN	Polyacrilnitril
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PVA	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
Py	Pyridin
r	racemo (syndiotaktische Diade)
RCM	Ring Closing Metathesis
rel. Int.	Relative Intensität
ROMP	Ring Opening Metathesis

RT	Raumtemperatur
S.	Seite
s	Singulett
<i>tert.</i>	tertiär
^t Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMCS	Trimethylchlorsilan
u. a.	unter anderem
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel

Teile des Inhalts dieser Arbeit sind veröffentlicht worden

Publikation:

U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink:
Polymerisation of acrylonitrile with di(organoimido)chromium(VI) complexes; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 1177.

Posterbeiträge:

U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink:
Polymerisation of acrylonitrile with chromium(VI)imido complexes; 12th International Symposium on Homogeneous Catalysis, ISHC 12, Stockholm/Schweden, 27.08. - 01.09.2000 (P 126).

U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink:
Polymerisation of acrylonitrile with chromium(VI)imido complexes; Gordon Conference (Organometallic Chemistry), Newport/USA, 22.07 - 27.07.2001.

Vortrag:

U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink:
Polymerisation polar funktionalisierter α -Olefine mit Chrom(VI)-imido Komplexen; 3. Workshop der Jungchemiker (GDCh), Hamburg, 20. 09. - 22.09.2000 (V 30).

1 Einleitung

Polymere sind u. a. unentbehrliche Bestandteile lebender Organismen. Dort erfüllen sie z. B. als Nukleinsäuren, Polysaccharide und Proteine physiologische Aufgaben. Der Mensch hat es nach und nach verstanden, Biopolymere, wie sie beispielsweise in Holz, Wolle und Naturkautschuk enthalten sind, zur Verbesserung seiner Lebensumstände zu nutzen. Später kamen von Naturpolymeren abgeleitete Substanzen (z. B. Gummi) hinzu. Auf der Suche nach neuen Materialien und Werkstoffen gelang erstmals im Jahre 1906 die Herstellung eines vollsynthetischen Kunststoffes. Der Belgier Leo H. Baekeland ließ verschiedene Phenole mit Formaldehyd in der Hitze reagieren und fand als Reaktionsprodukt Phenolharze (Bakelite[®]) in Form von unlöslichen, lösemittel- und temperaturstabilen Massen.¹ In der Folgezeit wurden durch intensive Forschung weitere synthetische Polymere wie Perlon[®] oder Nylon zur Produktionsreife entwickelt. Zudem konnten Polyolefine wie Polystyrol und Polyvinylchlorid (PVC) hergestellt werden, die aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind.

Im weiteren wird die Entwicklung der zuletzt erwähnten Polymerklasse der Polyolefine näher betrachtet. Bei ihrer Synthese aus den entsprechenden Olefinen hat der Polymerisationsinitiator großen Einfluß auf die Eigenschaften der gebildeten Produkte. Ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung moderner Polyolefine ist es, Kunststoffe je nach Anforderungsprofil maßzuschneidern. So kann aus Ethylen durch Hochdruckpolymerisationsverfahren seit 1933 Polyethylen geringer Dichte (LDPE, Low Density Polyethylen, $0,93 \text{ g/cm}^3$) hergestellt werden. Die Entwicklung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE, High Density Polyethylen, $0,95 \text{ g/cm}^3$) gelang erstmals Karl Ziegler im Jahre 1955 durch ein Niederdruckpolymerisationsverfahren.² Diese Veränderung der Polymerdichte des Polyethylens beeinflusst die Eigenschaften des Produkts entscheidend. Es ist hervorzuheben, daß dieser Effekt lediglich durch die Initiierungsmethode bei seiner Herstellung bewirkt wird. Das unter Verwendung des von Ziegler entwickelten und nach ihm benannten Katalysatorsystems, bestehend aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylverbindungen, erhaltene HDPE besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber LDPE.² Das höhere Molekulargewicht und die teilkristalline Struktur von Niederdruck-Polyethylen verleihen dem Kunststoff große Härte und Wärmestabilität bis ca. 130 °C . Aus diesem Kunststoff können daher hoch belastbare Artikel hergestellt werden, wie beispielsweise Mülltonnen, Schutzhelme, Sitzschalen oder Bodenbeläge.

Wenig später erzielt Giulio Natta einen weiteren Erfolg auf dem Gebiet der Polyolefinherstellung. Mit Zieglers Katalysatorsystem ist es möglich, das α -Olefin Propylen erstmals derart zu polymerisieren, daß die Methylgruppen des Polymers entlang der Kette immer in der gleichen Weise ausgerichtet sind.³ Dieses isotaktische Polypropylen besitzt ausgezeichnete Werkstoffeigenschaften wie hohe Dichte, Härte und Zähigkeit, hervorgerufen durch die lineare Anordnung der Polymerketten mit kristallinen Bereichen. Dieses Polypropylen ist, anders als das weiche ataktische Produkt (statistische Ausrichtung der Methylgruppen entlang der Polymerkette), aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften zur Produktion von hoch beanspruchbaren technischen Teilen, elektrischen Haushaltsgeräten, Färbespulen, Folien, Rohrleitungen für Gase und Flüssigkeiten, Asbestersatz usw. geeignet.

Als ein weiterer Meilenstein in der Polyolefinforschung ist die Entdeckung von Kaminsky aus dem Jahre 1985 zu werten, daß mit Hilfe von *ansa*-Metallocenen gezielt Einfluß auf die Mikrostruktur der Polymere genommen werden kann.⁴ Es ist hervorzuheben, daß die Katalysatoren in den meisten Fällen löslich sind und sich daher in derselben Phase wie die Monomere befinden. Es handelt es sich also um homogene Katalysatoren, die in viel größerem Ausmaß als die heterogenen Ziegler-Katalysatoren das Potential besitzen, die Polymerisation mit hoher Selektivität zu steuern. Es liegt ein genau definiertes katalytisches Zentrum vor, daher spricht man von single-site-Katalysatoren. Durch wohlüberlegtes „Design“ dieses katalytischen Zentrums ist es möglich, Metallkomplexen bestimmte katalytische Fähigkeiten zu verleihen. Viele dieser Komplexe sind nach Aktivierung in der Lage, insbesondere wenn sie eine bestimmte Symmetrie besitzen, u. a. gezielt isotaktisches bzw. syndiotaktisches Polypropylen (alternierende Ausrichtung der Methylgruppen entlang der Polymerkette) zu bilden. Entsprechende Katalysatorsysteme auf Basis von Titanocenen und Zirconocenen zur Herstellung von Polypropylen werden bereits in der großtechnischen Produktion eingesetzt.⁵

Mit den beschriebenen Katalysatorsystemen gelingt es, neben der Steuerung der bereits angesprochenen Stereoregularität, weitere Parameter zu beeinflussen. Davon sind die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung sowie der Vernetzungsgrad der Polymerketten nur einige wichtige Parameter. Von großer Bedeutung ist ebenfalls der Einbau eines andersartigen Monomers in die Polymerkette, die sogenannte Copolymerisation. Mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren der 4. Gruppe können problemlos Copolymere aus Ethylen und 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen hergestellt

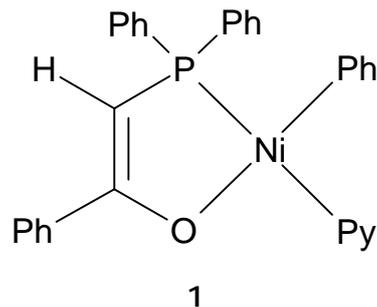
werden (LLDPE, Linear Low Density Polyethylen).⁶ Auf diese Weise entstehen maßgeschneiderte Kunststoffe mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten u. a. in der Medizintechnik.

Um zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten für Kunststoffe zu erschließen, ist die Wissenschaft bemüht, die Synthese einer weiteren Klasse von Polyolefinen durch Übergangsmetall-Katalysatorsysteme zu revolutionieren. Dabei handelt es sich um Copolymere aus Ethylen (oder Propylen) mit polaren α -Olefinen wie z. B. Methylmethacrylat (MMA), Acrylnitril (AN) oder Vinylacetat (VA). Diese Polymere werden bisher hauptsächlich durch radikalische Polymerisation hergestellt. Diese Methode besitzt gegenüber metallzentrierten Insertionspolymerisationsverfahren mit single-site-Katalysatoren jedoch einige Nachteile. So läßt sich der Einbau der Comonomere kaum steuern, so daß die Comonomere in statistischer Abfolge in die Polymer-Hauptkette eingebaut werden.⁷ Eines der großen Ziele in der Katalyseforschung ist es, den Einbau dieser Comonomere durch homogene Übergangsmetallkatalysatoren gezielt beeinflussen zu können. Die Etablierung eines geeigneten Katalysatorsystems würde einen „Quantensprung“ in der Polyolefin-Forschung bedeuten.⁸ Polare Gruppen in ansonsten unpolarem Material ermöglichen eine Kontrolle über wichtige Merkmale entsprechender Werkstoffe wie Härte, Adhäsionseigenschaften, Oberflächeneigenschaften, Lösemittelbeständigkeit, Löslichkeit in anderen Polymeren und rheologische Eigenschaften.⁸ Durch den kontrollierten Einbau der polaren Monomere verspricht man sich Kunststoffe mit deutlich verbesserten Eigenschaften zu erhalten, die diesem Material zu neuen Anwendungen verhelfen könnten.

Zunächst wurden Ziegler-Natta-Metallocen-Katalysatoren für diese Funktion in Betracht gezogen. Allerdings stößt man mit diesen Systemen auf bisher ungelöste Probleme. Die sauerstoffhaltige Funktion polarer α -Olefine (z. B. MMA) scheint das katalytisch aktive Metallzentrum häufig zu blockieren. Das ist wenig überraschend, denn Metalle der 4. Gruppe gelten im allgemeinen als oxophil. Damit scheint es erforderlich zu sein, weitere Klassen von Übergangsmetallverbindungen für diese anspruchsvolle Aufgabe zu erschließen.

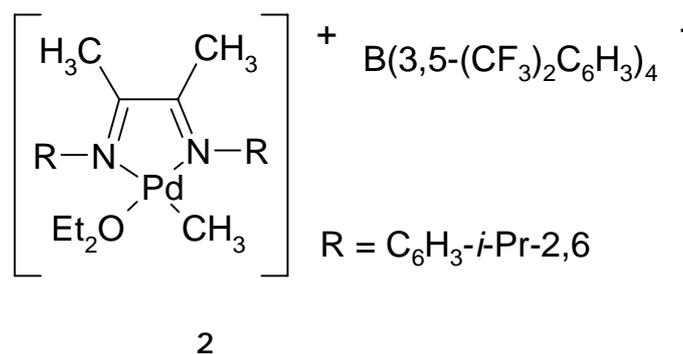
Eine Möglichkeit, den systematischen Einbau von polaren Monomeren zu verwirklichen, könnte die Verwendung von Katalysatoren auf Basis der sogenannten späten

Übergangsmetalle sein. Diese Systeme besitzen wegen ihres weniger ausgeprägten oxophilen Charakters eine größere Toleranz gegenüber polaren Gruppen, als dies bei Metallkomplexen der 4. Gruppe der Fall ist. So berichten Klabunde und Ittel über einen Nickel-Komplex (1), der einen Phosphor-Sauerstoff-Chelatliganden besitzt. Dieser Komplex ermöglicht die Copolymerisation von Ethylen mit einer Reihe von funktionalisierten Olefinen.⁹



Allerdings ist mit diesem System kein Einbau der kommerziell bedeutenden Olefine MMA oder VA möglich. Ein Abstand von mindestens zwei Methylengruppen zwischen dem Olefin und der polaren Gruppe ist hier eine Voraussetzung für den Einbau der polaren Monomere.

Ein weiterer Schritt in Richtung Copolymerisation von Ethylen mit Acrylat-Monomeren gelang Brookhart mit dem abgebildeten vierfach koordinierten Palladium-Komplex 2.¹⁰

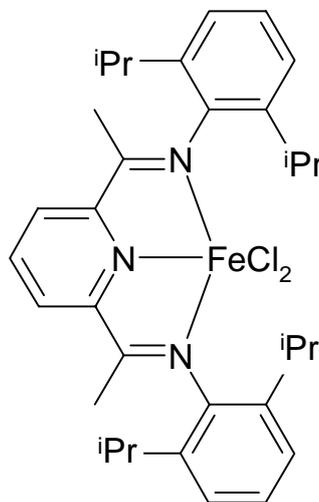


Im Jahr 1995 konnte gezeigt werden, daß sich dieser Komplex sowohl für die (Homo-)Polymerisation von Ethylen als auch für die (Homo-)Polymerisation von α -Olefinen eignet.¹⁰ In wenig später folgenden Arbeiten wird über die gleichzeitige Polymerisation

von Ethylen und Methylmethacrylat (MMA) berichtet, deren Resultate jedoch nicht denen einer echten Copolymerisation entsprechen.^{11, 12}

Bislang ist keine echte Copolymerisation von Ethylen mit MMA oder anderen technisch wichtigen polaren Monomeren durch Übergangsmetallvermittelte Insertionsverfahren bekannt. Aufschlußreiche Hinweise könnten in diesem Zusammenhang zunächst die metallinitiierte Homopolymerisation polarer Olefine liefern. Seltene Beispiele dafür sind u. a. einige lanthanocenvermittelte Polymerisationen. So dient $(Cp^*_2SmH)_2$ als Katalysator für die lebende Polymerisation von MMA.¹³ Ohne Co-Katalysator vermag dieser Komplex monodisperses, syndiotaktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) zu bilden.

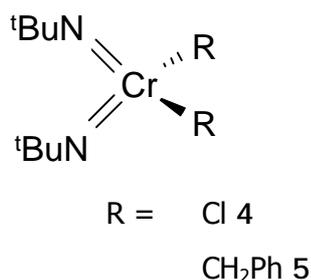
In den letzten 10 Jahren sind durch intensive Forschung an Metallocen-alternativen Systemen neue Klassen von Katalysatorsystemen für die Olefinpolymerisation entwickelt worden. Ein vielversprechendes junges Beispiel, auch in Bezug auf die Copolymerisation polarer Olefine, ist ein von Gibson und Brookhart nahezu zeitgleich und unabhängig voneinander entwickelter Eisenkomplex (3).¹⁴



3

Komplex 3 basiert auf einem fünffach koordinierten Eisenzentrum, das von einem neutralen dreizähligen 2,6-Bis(imino)pyridinliganden stabilisiert wird, und weist nach Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) eine außergewöhnlich hohe Aktivität auf. In vielen Fällen sind die Aktivitäten gleich hoch oder sogar höher als diejenigen, die man unter analogen Bedingungen mit Metallocenen der 4. Gruppe erhält.^{14c}

Wie die genannten und viele weitere Beispiele belegen, sind Katalysatorsysteme abseits der Metallocene der 4. Gruppe vielversprechend für die Synthese neuartiger Polymere; das gilt gerade im Hinblick auf die Polymerisation funktionalisierter Olefine.^{14c} Ziel ist es, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die mit hoher Aktivität u. a. die Polymerisation funktionalisierter Monomere ermöglichen. Es erscheint sinnvoll, dabei nicht nur sogenannte späte Übergangsmetalle (Nickel, Palladium) in Betracht zu ziehen, da diese aufgrund von β -H-Eliminierung häufig weniger die Polymerisation als vielmehr die Oligomerisation von Olefinen bewirken.^{15, 16} In der vorliegenden Arbeit soll der Schwerpunkt in der Synthese und der Erforschung von Metallverbindungen liegen, die zu Metallocenen der 4. Gruppe isolobale Metall-Ligand-Fragmente besitzen. Ein besonderes Augenmerk soll Verbindungen der Gruppe 6-Metalle gelten, die zwei Organoimido-Einheiten besitzen. Im Zentrum des Interesses sind dabei Verbindungen des Chroms mit der Oxidationsstufe VI. Derartige, im Vergleich zu Gruppe-4-Metallocenen, weniger oxophile Komplexe sind bereits als Polymerisationskatalysatoren bekannt.¹⁷



Nach Aktivierung (z. B. mit Diethylaluminiumchlorid, DEAC) sind die Verbindungen 4 und 5 erfolgreiche Initiatoren für die Polymerisation von Ethylen. Das große Potential von Chromverbindungen in der Olefinpolymerisation wird unterstrichen durch weitere Chromkatalysatoren mit Ligandsystemen, die von Imidoliganden verschieden sind. Einige Beispiele werden in Kapitel 2.4 vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit soll geprüft werden, ob Di(organoimido)chrom(VI)-Komplexe in der Lage sind, ebenfalls polare Olefine wie MMA und AN zu polymerisieren. Ein Hinweis dafür ist die Beobachtung, daß Komplex 4 Toleranz gegenüber Estergruppen in der Cyclopropanierung von Olefinen zeigt.¹⁸

Zu diesem Zweck sollen neuartige Komplexe dieser Verbindungsklasse entwickelt werden, die ein chelatisierendes Di(organoimido)-Ligandsystem besitzen. Damit würden erstmals *ansa*-Di(organoimido)chrom(VI)-Komplexe als Polymerisationskatalysatoren zum Einsatz kommen. Die bahnbrechenden Ergebnisse, die mit *ansa*-Metallocenen im

Vergleich zu ihren „unverhenkelten“ Analoga erzielt wurden (u. a. Polymermikrostruktur), lassen die generelle Überlegung zu, mit *ansa*-Di(organoimido)-chrom(VI)-Katalysatoren ebenfalls neuartige Ergebnisse erhalten zu können. So könnte mit C_5 - bzw. C_2 -symmetrischen Komplexen möglicherweise die Mikrostruktur der Polymere gesteuert werden. Zudem ist bekannt, daß der Bißwinkel in *ansa*-Metallocenen erheblichen Einfluß auf die Reaktivität entsprechender Komplexe hat.⁴ Ähnliche Effekte in Abhängigkeit des Imido-Bißwinkels können möglicherweise auch für *ansa*-Di(organoimido)-Komplexe erwartet werden.¹⁹

Neben der Entwicklung der entsprechenden Chrom(VI)-Verbindungen erscheint es sinnvoll, analoge Molybdän(VI)-Verbindungen zu synthetisieren. Bereits bekannte Di(organoimido)molybdän(VI)-Komplexe weisen teilweise ebenfalls Polymerisationsaktivität bezüglich Ethylen auf, sie ist jedoch signifikant geringer als bei entsprechenden Chrom(VI)-Verbindungen. Obwohl auch für die Polymerisation polarer Olefine eine geringere Aktivität im Fall der Molybdän-Katalysatoren vermutet werden kann, sollten Vergleichsstudien wertvolle Hinweise bezüglich des Polymerisationsmechanismus liefern können. Die, anders als beim Chrom, bevorzugte Oxidationsstufe VI des Molybdäns könnte Relevanz für die Beantwortung der Frage haben, ob eine Polymerisation evtl. durch Reduktion des Chrom(VI)-Zentrums initiiert wird.

Trotz großartiger Erfolge in der Polymerisationskatalyse, die durch vielfältige Gruppe-4-Metallocenkomplexe bisher erzielt wurden, ist die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation noch nicht am Ziel. Der Wunsch, die Produktpalette auf neue Monomerkombinationen auszudehnen, verlangt es, weitere Katalysatorsysteme in Betracht zu ziehen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, verschiedenartige Metallocen-alternative Verbindungen zu synthetisieren und weiterzuentwickeln. Nach erfolgreicher Synthese der Übergangsmetallkomplexe muß im nächsten Schritt die Eignung dieser Verbindungen für polymerisationskatalytische Anwendungen untersucht werden. Dabei soll die Polymerisation funktionalisierter α -Olefine im Mittelpunkt stehen.

2 Kenntnisstand

2.1 Organoimido-Metall(VI)-Komplexe der Gruppe 6

Bindungsverhältnisse in Organoimido-Komplexen

Als Imido-Komplexe werden Verbindungen bezeichnet, in denen ein oder mehrere Imidoliganden (RN^{2-}) an ein Metall gebunden sind. Die Bindung von Imidoliganden erfolgt über eine σ - (sp -Hybrid \rightarrow d) und eine oder zwei π -Donorbindungen ($\text{p}\rightarrow$ d).

Die Betrachtung der Bindungswinkel am Stickstoff ist nur bedingt als Sonde für den vorliegenden Bindungsmodus geeignet, da das Ausmaß der Abwinkelung des Imidoliganden nicht nur von der Zahl der Donor-Elektronen (4 bzw. 6 e^-) abhängt. Entscheidend ist ebenfalls der p-Anteil des am Stickstoff befindlichen Orbitals sowie Packungseffekte im Kristall. Daher sollten die Bindungslängen ebenfalls in Betracht gezogen werden. 6 e^- -Donorliganden bewirken aufgrund ihres hohen Mehrfachbindungsanteils kürzere Metall-Stickstoff-Abstände als 4 e^- -Donorliganden.²⁰ Abbildung 2.1 zeigt die Bindungsarten terminaler Organoimido-Liganden.

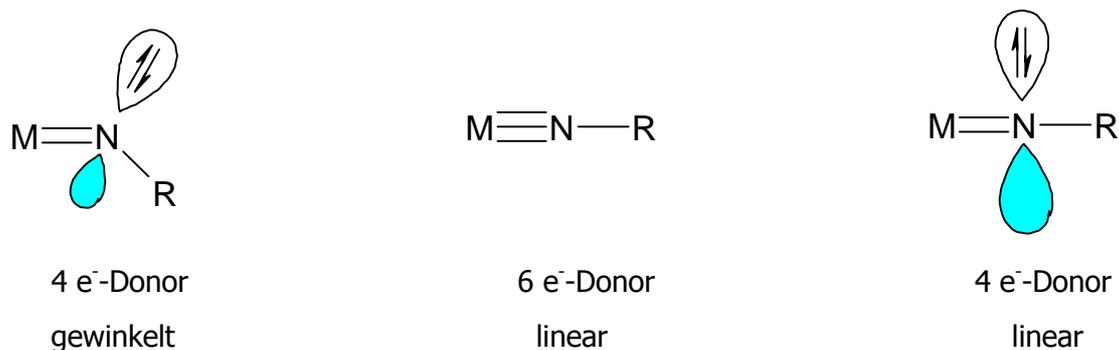


Abb. 2.1 Bindungsarten terminal gebundener Organoimido-Liganden.

DFT-Berechnungen für den Imido-amido-oxo-alkyl-Chrom(VI)-Komplex $\text{Cr}(\text{NMe})(\text{O})(\text{N}-\text{Me}_2)(\text{Me})$ wurden durchgeführt, um die Auswirkung auf eine Änderung des Imidowinkels ($\text{Cr}-\text{N}-\text{C}$) auf die Gesamtenergie des Komplexes zu bestimmen.²¹ Abbildung 2.2 illustriert, daß eine Aufweitung des Winkels vom energetisch günstigsten Wert von 150° auf 180° nur eine Energieänderung von $< 18 \text{ kJ/mol}$ bedeutet. Ebenso ist mit der Verringerung des Winkels von 150° auf 130° nur eine geringe Energieänderung von $< 10 \text{ kJ/mol}$ verbunden.

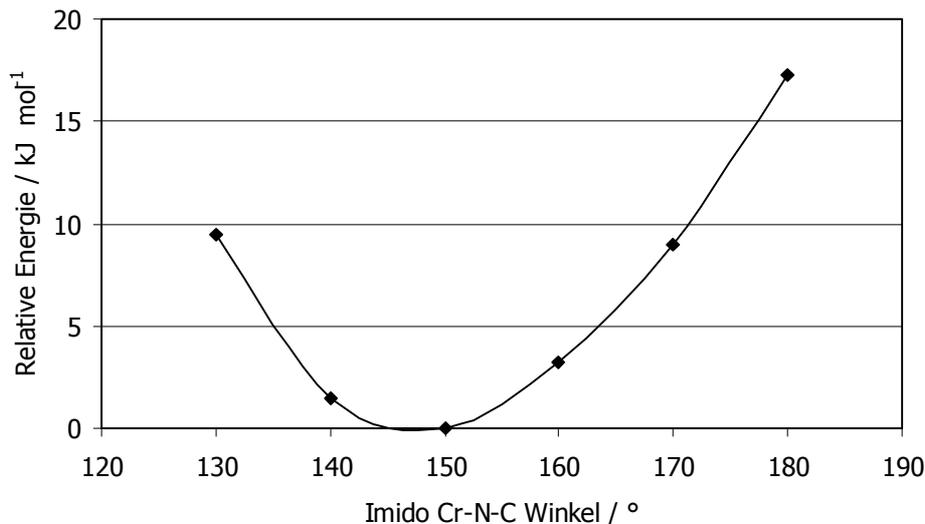


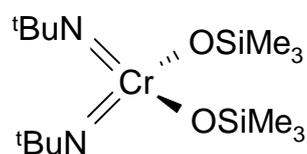
Abb. 2.2 Relative Energie in Abhängigkeit vom Cr-N-C-Winkel des Imidoliganden in $\text{Cr}(\text{NMe})(\text{O})(\text{NMe}_2)(\text{Me})$.²¹

Für die meisten Übergangsmetallimido-Komplexe ist der Imidoligand ein 6-Elektronen-Donor, dessen freies Elektronenpaar in die Bindungsbildung involviert ist. Die sp -Hybridisierung am Stickstoffatom führt formal zu einer Metall-Ligand-Dreifachbindung mit einer nahezu linearen Struktur; die (Cr-N-C)-Bindungswinkel liegen meist zwischen 160° und 180° (siehe Abbildung 2.1 Mitte). In Komplexen mit mehreren miteinander konkurrierenden π -Donor-Liganden verringert sich die π -Bindungsordnung in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie.^{20, 22} Die reale Bindungsordnung befindet sich zwischen zwei und drei. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in Formeln und Abbildungen hierfür stets eine Metall-Stickstoff-Doppelbindung gezeigt.

Aufgrund ihres starken π -Donor-Charakters stabilisieren terminale Imidoliganden besonders gut d -elektronenarme Metallzentren. Durch diese Eigenschaft sind insbesondere sterisch anspruchsvolle Imidoliganden (z. B. *tert.*-Butylimido-Gruppen) zur Stabilisierung von Metallzentren mit hoher Oxidationsstufe und niedriger Koordinationszahl geeignet.

2.1.1 Di(organoimido)-Chrom(VI)-Komplexe

Während Molybdän- und Wolfram-Spezies zu den am längsten bekannten Imidokomplexen gehören, hat eine systematische Erforschung der Imidokomplexchemie des Chroms erst in den späten 80er Jahren begonnen.²³ Zu den Pionieren auf diesem Gebiet gehören W. A. Nugent und R. L. Harlow. Ihre bereits im Jahre 1980 veröffentlichte Verbindung Bis(trimethylsilyloxy)di-(*tert.*-butylimido)chrom(VI) (6) dient auch in der vorliegenden Arbeit als Precursor zur Darstellung neuer Di(organoimido)-chrom(VI)-Komplexe.²⁴



6

Im folgenden soll auf Verbindungen mit einem d^0 -Cr(=NR)₂-Fragment (Oxidationszahl VI am Metallzentrum) näher eingegangen werden. Komplexe dieses Typs sind nicht nur vergleichsweise stabil, sondern auch relativ gut zugänglich und bilden daher die bisher größte Gruppe der Imidometall-Komplexe des Chroms. Abbildung 2.3 zeigt einige Reaktionswege ausgehend von Cr(=N^tBu)₂(OSiMe₃)₂.²⁵

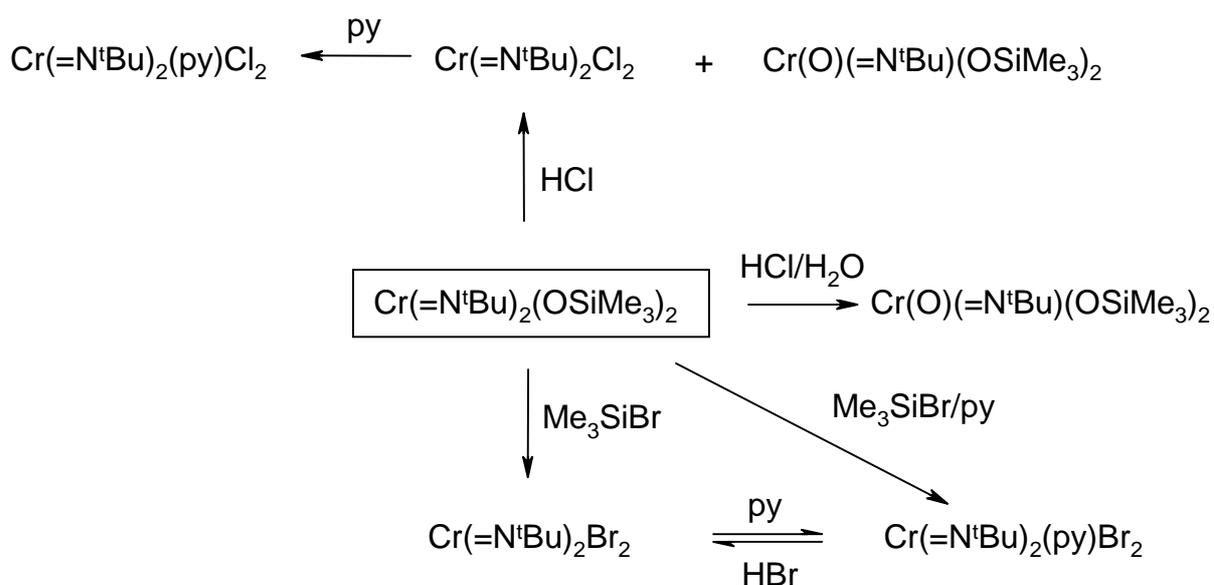
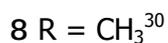
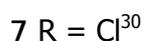
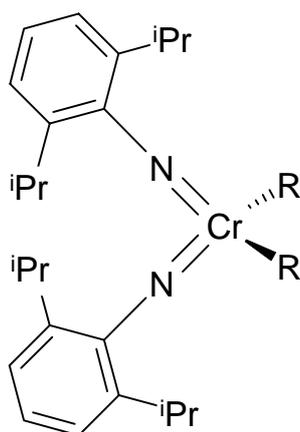


Abb. 2.3 Einige Reaktionswege ausgehend von Cr(=N^tBu)₂(OSiMe₃)₂.

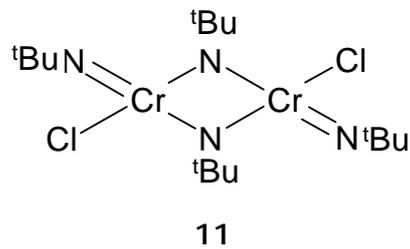
Zur koordinativen Absättigung des $\text{Cr}(=\text{NR})_2$ -Fragments wird neben den bereits erwähnten Trialkylsilyloxo-, Halogeno- und Pyridin-Liganden eine Vielzahl weiterer Liganden verwendet. Neben Phosphanen, Aminen und N_3^- ist auch der in der metallorganischen Chemie ubiquitäre Cp-Ligand geeignet, wie beispielsweise in der Verbindung $\text{CpCr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Br}$.²⁵ Weiterhin sind einige Dialkyldiimidochrom(VI)-Komplexe des Typs $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2\text{R}_2$ bekannt. So gelang es Wilkinson *et al.* 1986, die ersten σ -Organo-Chrom(VI)-Komplexe, $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ und $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$, zu synthetisieren.²⁶ Weitere Dialkyldiimidochrom-Komplexe tragen am Chrom die organischen Reste $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$,²⁷ $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$,²⁵ CH_2Ph ,²⁸ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-2,4,6}$.²⁹

Neben der oben gezeigten Variation der Liganden am Imidometall-Fragment $[\text{Cr}(=\text{NR})_2]$ ist es ferner möglich, den Rest am Imidostickstoffatom zu ändern. In Arbeiten aus den Jahren 1995^{28, 30} und 1996²⁷ werden entsprechende Verbindungen mit 2,6-Di-*iso*-propylphenylresten am Imidostickstoffatom vorgestellt (7, 8, 9 und 10).



Neben den gerade beschriebenen Arylimido-Komplexen sind auch Adamantylimido-Komplexe des Chroms bekannt. Ihre Chemie ist analog zu der Chemie verwandter *tert.*-Butylimidochrom-Komplexe.^{29, 31} In den meisten Fällen weisen d^0 -Imido-Chromverbindungen eine verzerrt tetraedrische Geometrie am Metallzentrum auf. Der Bindungswinkel (Cr-N-C) ist mit *ca.* $160^\circ\text{-}180^\circ$ näherungsweise linear. Am häufigsten handelt es

sich um einkernige Komplexe. Es sind jedoch auch zweikernige Spezies bekannt, wie beispielsweise Komplex **11** mit verbrückenden Imidoliganden.³²



Anders als in den zuvor genannten Verbindungen besitzen die Metallzentren in Verbindung **11** nicht die formale Oxidationsstufe VI, sondern V. Diese Wertigkeit hat das Chrom auch in den ebenfalls dimeren Verbindungen $[\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})(\text{OSiPh}_3)_3]_2$.³³

Darstellungsmethoden

Den oben gezeigten Komplex **6** erhält man durch Umsetzung von Chromylchlorid mit *tert.*-Butyl-trimethylsilylamin (Abbildung 2.4).²⁴ Die starke Si-O-Bindung, die sich infolge des N-Si-Bindungsbruchs bildet, ist die treibende Kraft dieser Reaktion.²³

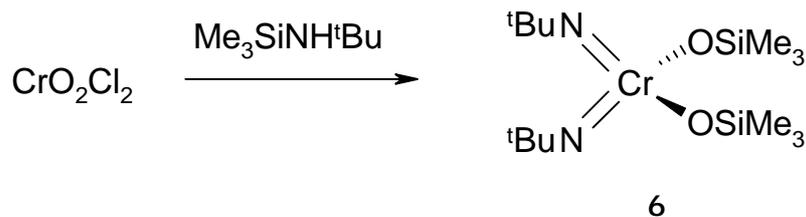


Abb. 2.4 Darstellung von $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2$ durch N-Si-Bindungsspaltung.

Der oben bereits erwähnte Adamantylimido-Ligand wird in analoger Weise durch die Reaktion von Adamantylsilylamin mit Chromylchlorid eingeführt.

$\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{OSiMe}_3)_2$ (**6**) ist die Ausgangsverbindung für das entsprechende Dichloroderivat **4**. Als „Chlorquelle“ dient Bortrichlorid (Abbildung 2.5).³²

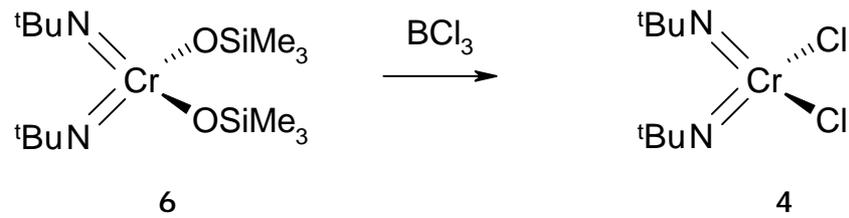


Abb. 2.5 Darstellung von $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ durch Reaktion mit BCl_3 .

Ausgehend von $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ gelingt Gibson *et al.* die Darstellung von Arylimido-chrom(VI)-Komplexen durch Transaminierung (Abbildung 2.6).³⁰

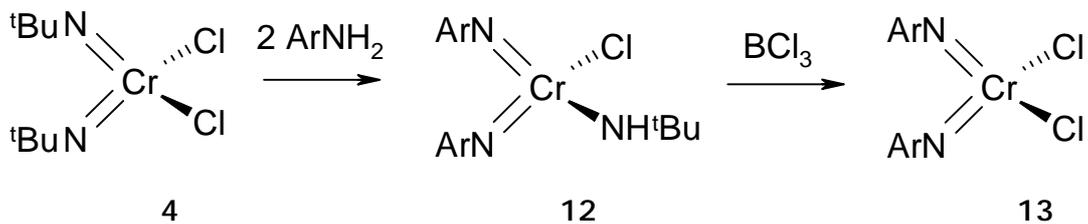


Abb. 2.6 Synthese von $\text{Cr}(=\text{NAr})_2\text{Cl}_2$ (Ar = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) durch Transaminierung.

Für den ersten Schritt der in Abbildung 2.6 gezeigten Reaktion, die Bildung des Di(arylimido)amidochlorochrom-Komplexes, postulieren die Autoren den in Abbildung 2.7 skizzierten Mechanismus.

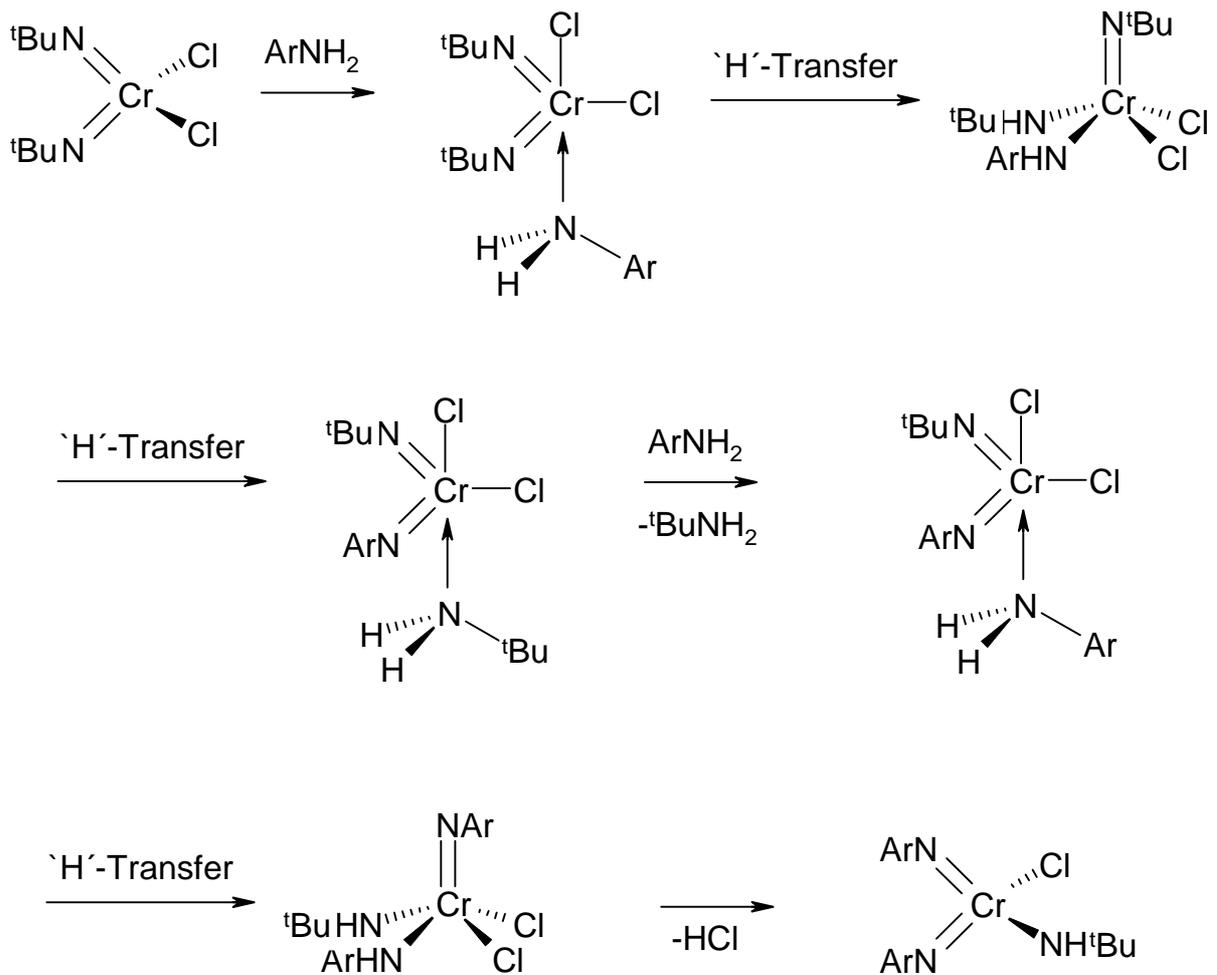


Abb. 2.7 Vorgeschlager Mechanismus für die Bildung von $\text{Cr}(=\text{NAr})_2(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Di-}i\text{-propylphenyl}$).

Die Methode der Si-N-Bindungsspaltung versagt bei Verwendung silylierter Aniline. Ebenso wenig ist es möglich, auf die bewährte „Eintopfmethod“, durch die Molybdän- und Wolfram-Komplexe zugänglich sind, zurückzugreifen.³⁴ Dagegen ermöglicht die Isocyanat-Metathese,³⁵ ebenso wie die Transaminierung, die Synthese von Arylimido-Komplexen des Chroms.³⁴ Durch die Umsetzung von 2,4,6-Trimethylphenylisocyanat sowie 2,6-Dimethylphenylisocyanat mit $\text{Cr}(=\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ gelingt die Synthese der entsprechenden Di(arylimido)chrom-Komplexe (Abbildung 2.8).

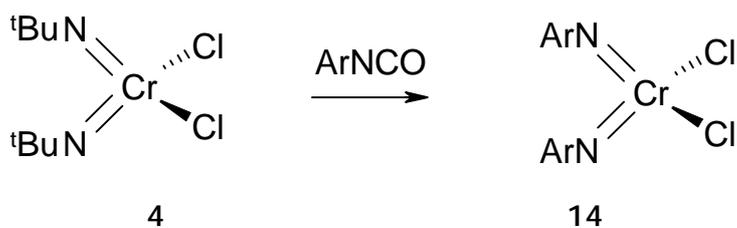


Abb. 2.8 Synthese von $\text{Cr}(=\text{NAr})_2\text{Cl}_2$ durch Isocyanat-Metathese (Ar = 2,4,6-Tetramethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl).

Die Reaktion des 2,6-Di-*iso*-propyl-substituierten Phenylisocyanats führt unter Reduktion des Chrom(VI)-Zentrums zu der zweikernigen Spezies $[\text{CrCl}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2\text{-2,6})]_2$ (15), in der das Chrom 5-wertig vorliegt (Abbildung 2.9).³⁵

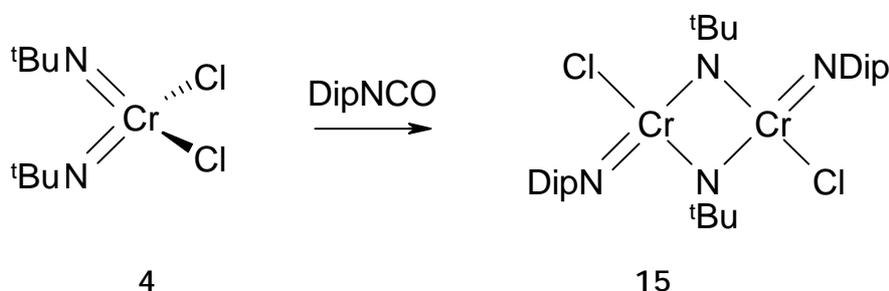


Abb. 2.9 Synthese von $[\text{CrCl}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})(\text{NDip})]_2$ (Dip = $\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2\text{-2,6}$), durch Isocyanat-Metathese.

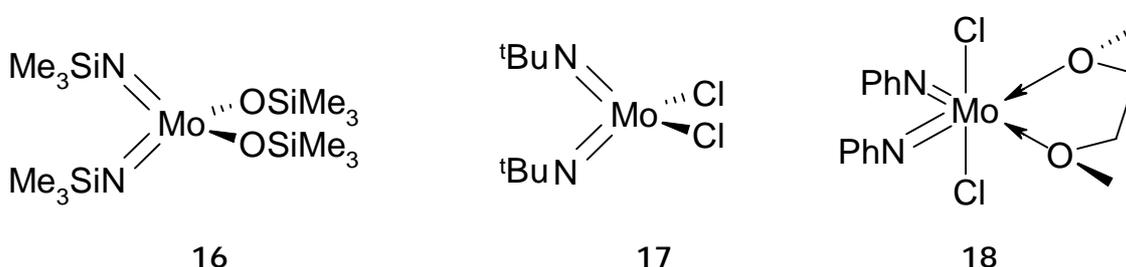
Wie dieses Beispiel zeigt, ist die Isocyanat-Metathese (ebensowenig wie die Transaminierung) keine universelle Synthesemethode zur Darstellung von Arylimidochrom(VI)-Komplexen. Dennoch ist wahrscheinlich, durch diese Methoden bisher unbekannte arylsubstituierte Imidochrom(VI)-Komplexe darstellen zu können.

Neben den hier aufgeführten Methoden finden keine weiteren Methoden zur Darstellung von Arylimidochrom-Komplexen in der Literatur Erwähnung.

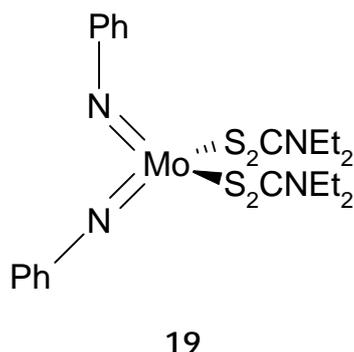
2.1.2 Organoimido-Molybdän(VI)-Komplexe²³

Unter eine wichtige Klasse von Organoimido-Molybdän(VI)-Komplexen fallen die von Schrock *et al.* beschriebenen Imidoalkylidenkomplexe. Diese Verbindungen sind als Olefinmetathese-Initiatoren bedeutsam in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (siehe Kapitel 2.3.1).³⁶

Im folgenden sollen einige ausgewählte Beispiele für Di(organoimido)-Molybdän(VI)-Komplexe gezeigt werden. Daß diese Verbindungsklasse durch eine große Zahl von Komplexen repräsentiert wird, beweist ihre gute Zugänglichkeit und wenig problematische Handhabbarkeit. Dabei überwiegt die Zahl der Komplexe mit linear angeordneten Imidoliganden deutlich. Als Organoimido-Liganden sind u. a. Trimethylsilylimido- (16), *tert.*-Butylimido- (17) sowie verschiedene Arylimidoliganden (18) bekannt. Viele dieser Komplexe sind vierfach oder sechsfach koordiniert. Die Koordinationszahl 6 wird häufig durch Anlagerung von Lösemittel, hier DME (1,2-Dimethoxyethan), realisiert.



Das klassische Beispiel für eine Verbindung mit einem stark gewinkelten Imidoliganden ist Komplex 19.³⁷ Dieser ist stark verzerrt oktaedrisch von zwei Phenylimido- sowie zwei Dithiocarbamat-Liganden umgeben, wobei ein Imidoligand nahezu linear (169.4 °) und der zweite stark gewinkelt (139.4 °) angeordnet ist.



Obwohl bereits sehr viele Organoimidomolybdän(VI)-Komplexe synthetisiert wurden, ist die Zahl der Komplexe mit einem chelatisierenden Di(organoimido)-Liganden gering. Die bekannten Chelatkomplexe werden in diesem Kapitel nach den Darstellungsmethoden vorgestellt.

Darstellungsmethoden

Die Methode der N-Si-Bindungsspaltung findet auch bei der Darstellung von Molybdän-(organoimido)-Komplexen Anwendung. Sie ermöglicht die Synthese einer Vielzahl verschiedener Molybdänverbindungen. Bei der sogenannten Eintopfmethod erfolgt die direkte Umsetzung von Aminen mit Na_2MoO_4 in Anwesenheit von Me_3SiCl und einer Stickstoffbase (NEt_3). Dabei wird das N-Silylamin intermediär gebildet und entstehendes H_2O und HCl als Hexamethyldisiloxan und $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ abgefangen (Abbildung 2.10).³⁸

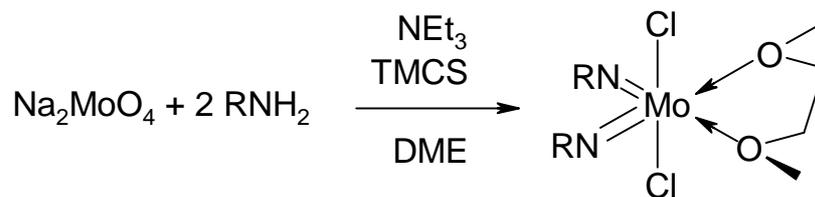


Abb. 2.10 Synthese von Organoimidomolybdän(VI)-Komplexen durch N-Si-Bindungsspaltung.

Eine weitere Methode besteht in der Übertragung der Imidofunktion von einem Übergangmetallimido-Komplex auf ein anderes Metallzentrum (Metathese), das einen mehrfach gebundenen Liganden trägt (Abbildung 2.11).²³

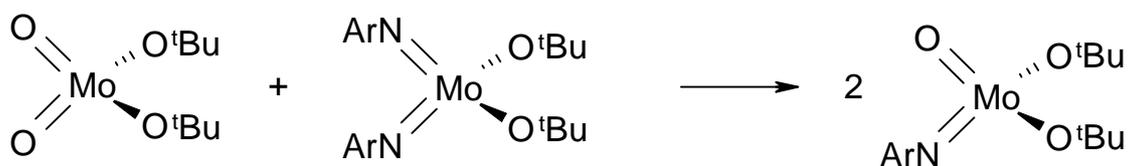
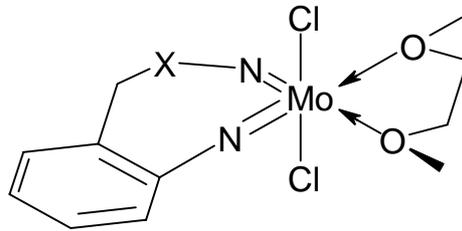


Abb. 2.11 Synthese von Organoimidomolybdän(VI)-Komplexen durch Metathesereaktion.

Für die Synthese von Organoimidomolybdän-Komplexen sind noch weitere Methoden bekannt, wie u. a. die Oxidationsreaktion mit organischen Aziden (Metalla-Staudinger-Reaktion)^{37, 39} und die Isocyanat-Metathese.⁴⁰

Komplexe mit chelatisierenden Di(organoimido)-Liganden

Über Metallkomplexe mit chelatisierenden Diimido-Liganden wird erstmals 1996 berichtet.^{19, 41, 42} Diese Verbindungen besitzen ein C_2 -symmetrisches (20) und ein C_s -symmetrisches (21) Ligandgerüst. Komplex 22 ist unsymmetrisch substituiert.



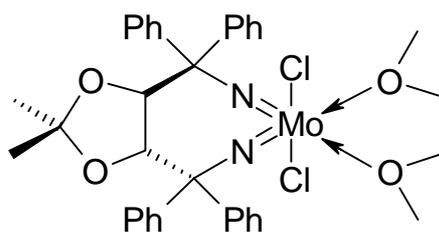
20: X = CH_2 -*o*- C_6H_4

21: X = *o*- C_6H_4

22: X = CMe_2

Nach Aktivierung mit MAO zeigt Komplex 20 eine geringe Ethylenpolymerisationsaktivität von 0.37 g/(mmol·h·bar). Sowohl mit 20 als auch mit 21 gelingt die Polymerisation von Norbornadien durch ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP).⁴¹

Der von Sundermeyer *et al.* entwickelte TADDAMINat-Komplex 22 vervollständigt die Reihe der literaturbekannten Molybdän(VI)-Komplexe mit einem Diimido-Chelatliganden.^{43, 44}

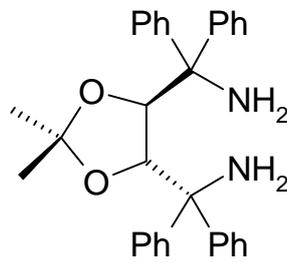


22

Im Kristall weist dieser chirale Komplex eine verzerrt oktaedrische Koordination auf, der Ligand besitzt C_2 -Symmetrie. In der Ethylenpolymerisation versagt 22 als Prokatalysator; die Bildung von Polyethylen kann nicht beobachtet werden.⁴³

Als Ligandvorstufe für die Synthese von 22 dient das von Seebach *et al.* entwickelte Diamin 23.⁴⁵ Die exakte Bezeichnung für diese sterisch anspruchsvolle Verbindung ist

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl(phenyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin, die übliche Abkürzung ist TADDAMIN.

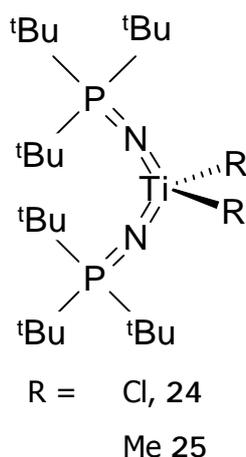


23

Die Ketalgruppe „verklammert“ das Rückgrat dieser Vorstufe und verhindert die freie Drehbarkeit um die entsprechende C-C-Achse. Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome besitzen S-Konfiguration.

2.2 Phosphoraniminato-Komplexe

Gemäß Stephan *et al.* gelten die Komplexe 24 und 25 als die ersten „nicht-Metallocen“-single-site-Katalysatoren, die im puncto Aktivität mit Derivaten von Metallocenen unter kommerziell relevanten Polymerisationsbedingungen konkurrieren können.^{46, 47} Die erwähnten Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexe zeigten nach vorgeschalteter Aktivierung sehr hohe Ethylen-Polymerisationsaktivität.



Diese Komplexe sind, ebenso wie Imidometallkomplexfragmente der 6. Gruppe, isolobal zu Metallocenen der 4. Gruppe.⁴⁸ Aufgrund der Ähnlichkeit von Imido- und Phosphoraniminatoliganden erscheint es sinnvoll, diese vor ca. zwei Jahren für die Polymerisationskatalyse entdeckte Verbindungsklasse auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer zu betrachten. Im Falle einer erfolgreichen Polymerisation polarer Olefine mit Gruppe-6-Diimido-Komplexen könnten analoge Polymerisationsexperimente mit Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexen aufschlußreiche Hinweise liefern. Wären sie ähnlich aktiv wie Diimidokomplexe der 6. Gruppe, so könnte davon ausgegangen werden, daß weniger die geringere Lewis-Acidität des Metalls, als vielmehr die Natur des Ligandensystems über die Toleranz der Monomerfunktionalitäten entscheidet. Im umgekehrten Fall (keine Initiierung durch Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexe) könnte die Ausgangsüberlegung, mit einem weniger oxophilen Metallzentrum die Polymerisation polarer Olefine zu erreichen, bestätigt werden.

Bindungsverhältnisse

Phosphoraniminato-Komplexe sind Verbindungen, die einen oder mehrere NPR_3^- -Liganden enthalten. Die R-Gruppen am Phosphoratom sind meist organische Substituenten.⁴⁹

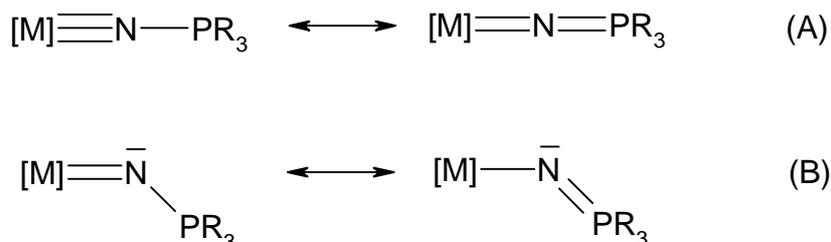


Abb. 2.12 Koordinationsmodi des terminalen Phosphoraniminatoliganden.⁴⁹

In Abbildung 2.12 sind verschiedene Koordinationsmodi des terminalen Phosphoraniminatoliganden dargestellt. Der lineare Bindungsmodus (A) beinhaltet einen $(\sigma, 2\pi)$ -Orbitalsatz für die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung, vergleichbar mit der Situation in η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexen. Quantenmechanische Rechnungen⁵⁰ zeigen die Isolobal-Analogie zwischen diesen beiden Liganden, die formal jeweils einfach negativ geladen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfachheit halber in Formeln und Abbildungen stets eine P-N- sowie eine N-M-Doppelbindung gezeigt.

Der Bindungsmodus wird hauptsächlich durch die Oxidationsstufe des Metalls bestimmt. Metalle in hohen Oxidationsstufen, also mit vorzugsweise leeren d-Orbitalen, bevorzugen Typ A. Gewinkelte Anordnungen (B) oder verbrückende Anordnungen kommen bei Komplexen mit Metallen in mittlerer Oxidationsstufe vor.⁴⁹ Für die vorliegende Arbeit sind Komplexe des Typs A von besonderer Bedeutung, da der Phosphoraniminatoligand in diesem Fall isolobal zum Cp-Ligand ist. Mit Hilfe der Isolobal-Analogie läßt sich möglicherweise die Polymerisationsaktivität von Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexen erklären (siehe dazu auch Kapitel 2.3.3).

Darstellungsmethoden

Verschiedene Synthesemethoden sind zur Darstellung von Phosphoraniminatokomplexen geeignet. Aus einem Molybdänitridokomplex entsteht durch Umsetzung mit Triphenyl-

phosphan ein Molybdän(IV)-Phosphoraniminatokomplex (Abbildung 2.13). Das Phosphan greift dabei nucleophil am Nitridstickstoffatom an.^{51, 52, 53}

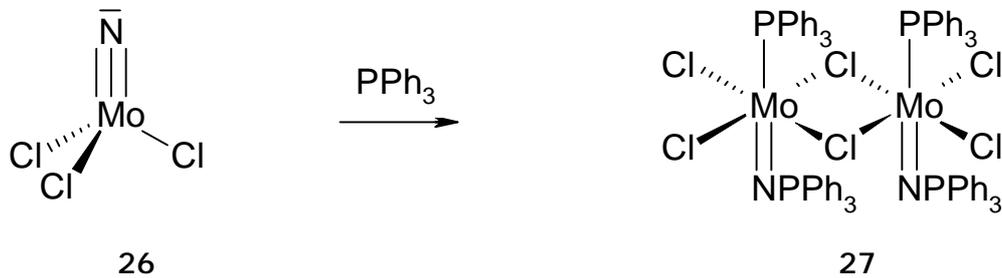


Abb. 2.13 Darstellung eines zweikernigen Molybdän-Phosphoraniminatokomplexes durch den nucleophilen Angriff eines Phosphans an ein Metallnitrid.

Die Synthese eines Phosphoraniminatokomplexes durch Umsetzung eines Phosphans mit einem Übergangmetallazid ist beispielhaft für einen Niob-Phosphoraniminatokomplex in Abbildung 2.14 dargestellt.⁵⁴

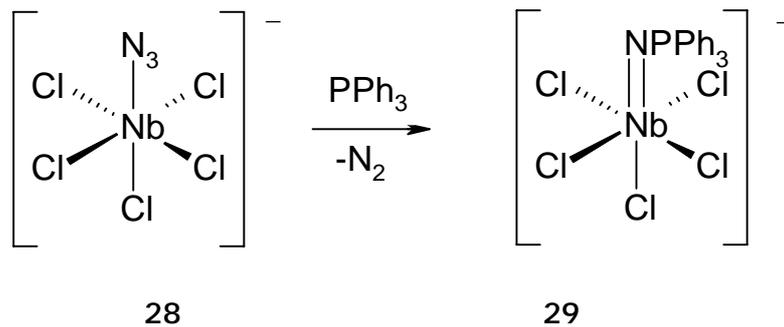


Abb. 2.14 Darstellung eines Niob-Phosphoraniminatokomplexes durch die Reaktion eines Phosphans mit einem Übergangmetallazid.

Viele Übergangmetallhalogenide reagieren mit Iminophosphoranen zu entsprechenden Phosphoraniminatokomplexen. Abbildung 2.15 zeigt die Umsetzung von Titanatetrachlorid mit Trimethylsilyl(triphenylimino)phosphan zum Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplex 24.⁴⁷

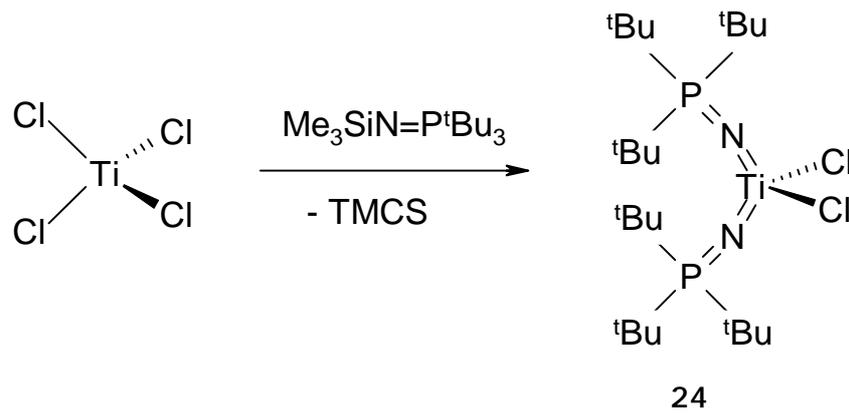


Abb. 2.15 Darstellung des Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexes 24 durch die Reaktion eines Iminophosphorans einem Übergangsmetallchlorid.

Durch die Verwendung des Silyliminophosphorans mit seiner ausgeprägten Neigung zur Bildung von Me₃SiCl ist die Synthese einer Reihe von Übergangsmetall-Phosphoraniminatokomplexen aus den entsprechenden Metallhalogeniden gelungen.⁵¹ Diese Methode dient auch in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexen.

2.2.1 Komplexe mit zweizähligen Phosphoraniminatoliganden

In vorhergehenden Kapiteln ist bereits die Bedeutung von Chelatkomplexen erörtert worden. So gilt auch die Synthese neuer Übergangsmetallkomplexe mit Di(phosphoraniminato)-Chelatliganden als große Herausforderung. Entsprechende Komplexe könnten u. a. durch ihre Symmetrie der Schlüssel zu neuen Anwendungen in der Katalyse sein. Bisher ist nur eine geringe Anzahl an Di(phosphoraniminato)-Chelatkomplexen bekannt. Der von Kuhnert und Siemeling entwickelte *ansa*-Niobkomplex 30 ist ein Beispiel für eine Verbindung, die einen chelatisierenden Di(phosphoraniminato)liganden besitzt (Abbildung 2.16).^{55, 56}

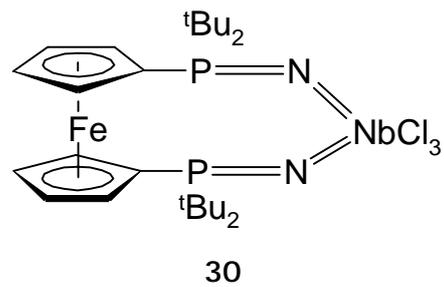


Abb. 2.16 Di(phosphoraniminato)-Chelatkomplex 30.

Daß bei zweizähligen Phosphoraniminatoliganden nicht immer die Bildung von Chelatkomplexen bevorzugt ist, zeigt die Entstehung des zweikernigen Niob-Komplexes (31). Der Ligand wirkt hier verbrückend (Abbildung 2.17).⁵⁷

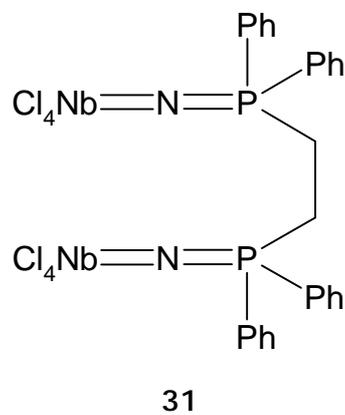


Abb. 2.17 Zweikerniger Niob-Phosphoraniminatokomplex.

Die Abstraktion eines Protons aus der Methylenbrücke des Wolfram-Chelatkomplexes 33 ist mittels DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) möglich, man erhält so das in Abbildung 2.18 gezeigte konjugierte System.⁵⁸

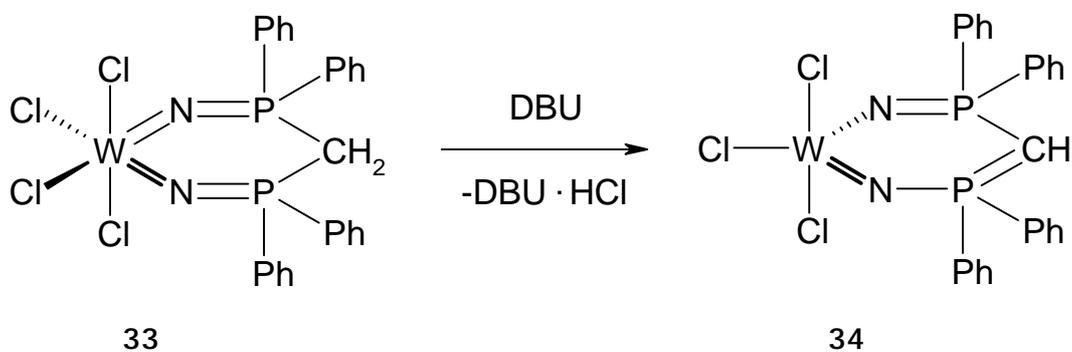


Abb. 2.18 Synthese eines konjugierten Systems durch HCl-Eliminierung aus einem *ansa*-Di(phosphoraniminato)-Wolframkomplex.

Die Deprotonierung findet im Fall der Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Bis[(diphenyl)(trimethylsilyl)phosphino]ethan ohne Zugabe einer Hilfsbase statt. Dieser in Abbildung 2.19 illustrierte Effekt verhinderte bislang die Synthese von *ansa*-Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplexen.⁵⁹

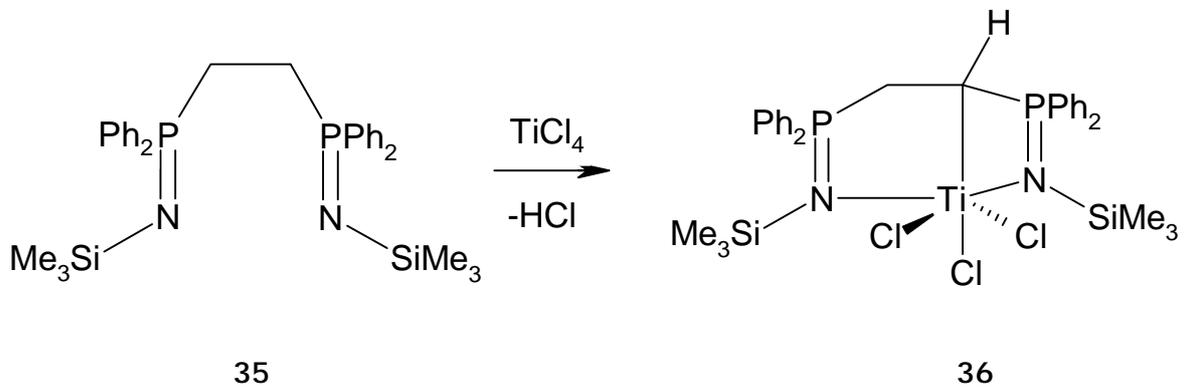


Abb. 2.19 Synthese eines Bis(trimethylsilylphosphoranimino)-Titan-Komplexes durch HCl-Eliminierung.

Um Di(phosphoraniminato)-Titan(IV)-Chelatkomplexe als Katalysatoren für Polymerisationsanwendungen testen zu können, müssen also neue Ligandvorstufen entwickelt und ihre Tauglichkeit für die Synthese entsprechender Komplexe geprüft werden.

2.2.2 Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexe

Eine beträchtliche Zahl von zweikernigen Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexen sind bekannt. Häufig sind die Phosphoraniminatoliganden in diesen Komplexen nicht ausschließlich terminal angeordnet, sondern wirken verbrückend.⁴⁹ Das wird insbesondere bei der Verwendung sterisch wenig anspruchsvoller Iminophosphorane beobachtet. Sie bilden einen unsymmetrischen Ti_2N_2 -Vierring aus. Auch chlorverbrückte Spezies sind bekannt.⁴⁹ Einkernige Komplexe besitzen sterisch anspruchsvollere Phosphoraniminatoliganden, z. B. mit *tert.*-Butylgruppen (24 und 25). Um einen Phosphoraniminatoliganden einzuführen, bedarf es wenig drastischer Konditionen. Die Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit silyliertem Iminophosphoran bei Raumtemperatur liefert entsprechende einfach Phosphoraniminato-substituierte Titankomplexe. Zweifach substituierte Komplexe erhält man u. a. durch analoge Umsetzung in siedendem Toluol.

Weitere Phosphoraniminatoliganden koordinieren durch die in Abbildung 2.20 gezeigte Umsetzung von $[\text{TiCl}_2(\text{NPPh}_3)_2]$ mit Organolithiumverbindungen. Dabei entstehen primär Diorganoderivate $[\text{TiR}_2(\text{NPPh}_3)_2]$, die rasch unter Ligandenaustausch weiterreagieren.⁶⁰

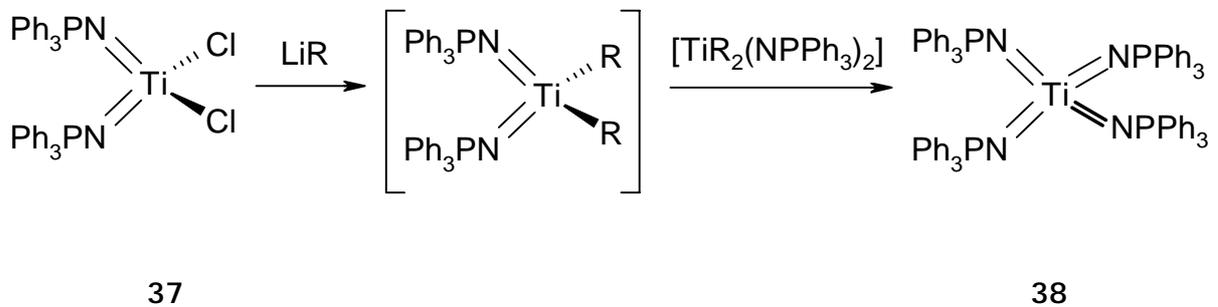


Abb. 2.20 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphoraniminato)titan durch Umsetzung von $[\text{TiCl}_2(\text{NPPh}_3)_2]$ mit Organolithiumverbindungen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cp}$).

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 besprochen, sind alle bisherigen Versuche einen Di(phosphoraniminato)-Chelatliganden an einem Titan(IV)-Zentrum zu etablieren gescheitert. Aktuelle Ergebnisse aus den Arbeitsgruppen von Bochmann und Cavell zeigen, daß es dennoch möglich ist, mit zweizähligen Liganden Phosphoraniminato-Titankomplexe herzustellen (Abbildung 2.21).^{61, 62}

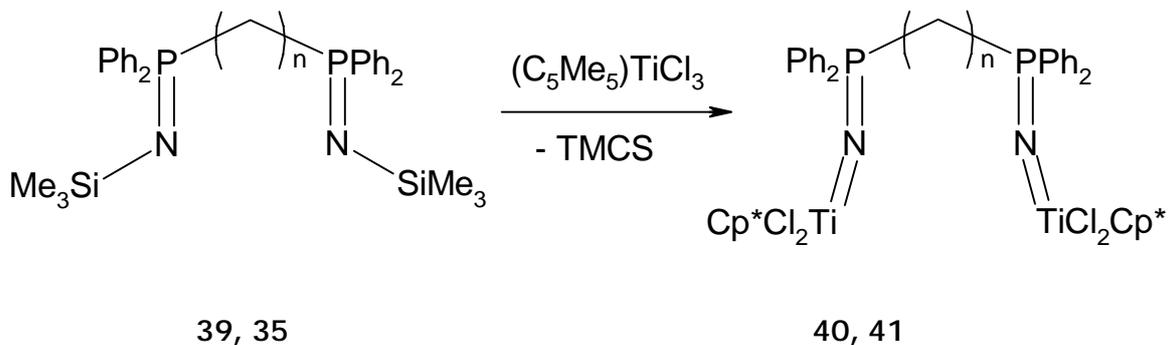


Abb. 2.21 Synthese zweikerniger Phosphoraniminato-Titankomplexe ($n = 1, 2$).

Die Komplexe sind zweikernig und zeigen für den Fall des ethylenverbrückten Komplexes ($n = 2$), daß es im wesentlichen von der Titanquelle abhängt (TiCl_3Cp^* vs. TiCl_4), welches Produkt aus derselben Ligandvorstufe gebildet wird (siehe Abbildung 2.19). Diese Beispiele belegen, daß es nicht als selbstverständlich betrachtet werden kann, mit Hilfe von zweizähligen Ligandvorstufen einkernige Titan(IV)-Chelate mit Di(phosphoraniminato)-Liganden zu synthetisieren.

2.3 Gruppe-6-Komplexe- und Titan-Phosphoraniminato-Komplexe als Olefinpolymerisationskatalysatoren

2.3.1 Metathesepolymerisation mit Imidokomplexen

In den letzten Jahren hat die Metathesepolymerisation einen großen Beitrag zur Entwicklung neuer Materialien geleistet. Erheblichen Anteil daran besitzt eine neue Generation von Katalysatoren, deren aktives Zentrum sich in einem relativ widerstandsfähigen Übergangsmetallkomplex befindet.⁶³ Ein Beispiel dafür ist ein von Schrock entwickelter Komplextyp, der neben einem Organoimido-Liganden zwei Alkoxy- sowie einen Alkyliden-Liganden besitzt (Abbildung 2.22).³⁶

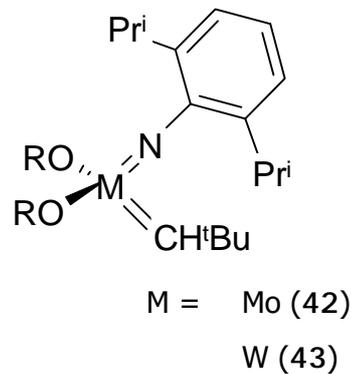


Abb. 2.22 Molybdän- und Wolfram-Organoimidoalkylidenkomplexe.

Durch den metallkatalysierten Austausch der Alkylidengruppen zweier Olefine werden C-C-Verknüpfungen möglich (Olefinmetathese).⁶⁴ Wenn cyclische Olefine eingesetzt werden, spricht man von der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP).⁶³ Molybdän-Komplexe dieses Typs sind besonders hervorzuheben, da sie eine Vielzahl von Funktionalitäten tolerieren.⁶⁵ Ihren Stellenwert in der Katalyse kommt u. a. dadurch zum Ausdruck, daß sie inzwischen auch kommerziell erhältlich sind.⁶⁶

Ein bedeutender Vorteil dieser Systeme ist, daß sie keinen Co-Katalysator zur Aktivierung benötigen, durch den sich in der Vergangenheit Probleme bei der Toleranz von Heteroatom-Funktionen sowie eine geringere Lebensdauer ergaben. Man ist sogar in der Lage, durch die Wahl der Liganden die Aktivität und (Stereo-)Selektivität dieser Verbindungen zu kontrollieren. In Abbildung 2.23 sind verschiedene Anordnungen von Norbornen-Verknüpfungen dargestellt. In vielen Fällen handelt es sich um eine

„lebende“ Polymerisation, welche die Synthese von Polymeren mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen sowie von Block-Copolymeren erlaubt.⁶³

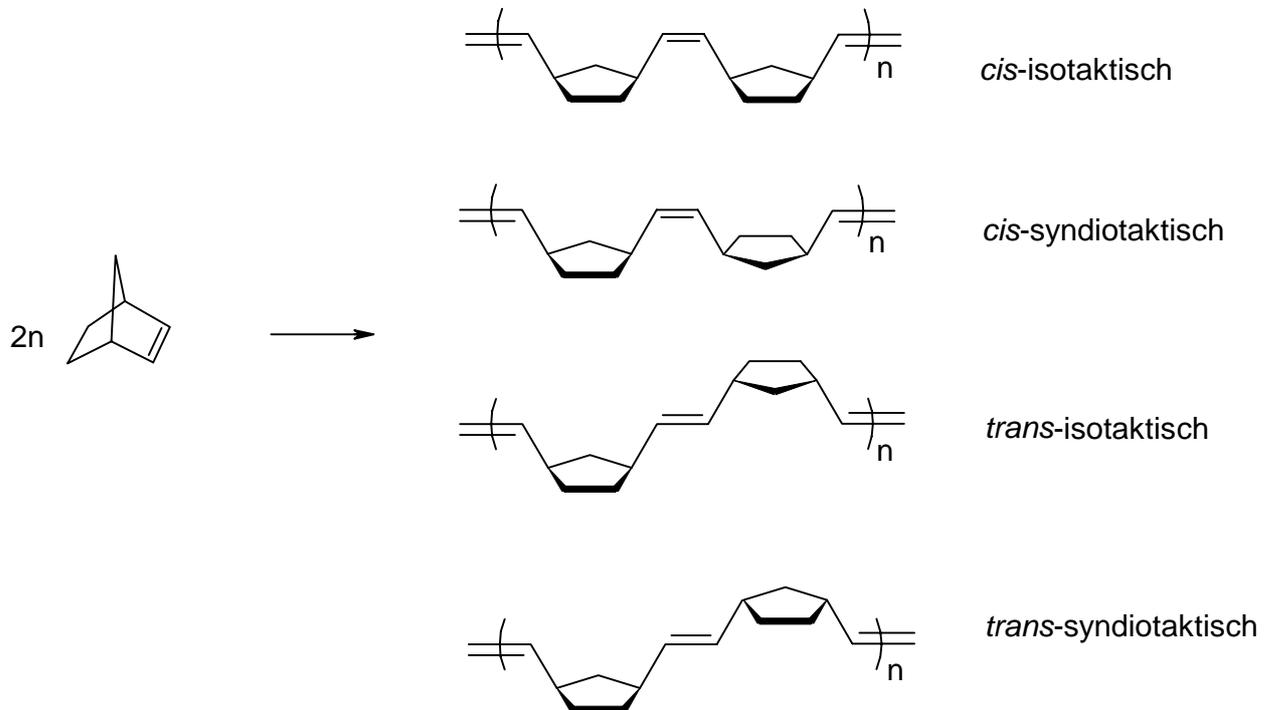


Abb. 2.23 Die vier Anordnungsmöglichkeiten für ringgeöffnete Norbornen-Monomere.

Die Komplexe des Schrock-Typs sind jedoch nicht auf eine Anwendung in der Olefinpolymerisation beschränkt, sondern sie bewähren sich ebenfalls in der gezielten Synthese niedermolekularer Verbindungen. So erlauben sie zum einen den Aufbau von Cyclopenten- und Cyclohexenderivaten⁶⁷ sowie zum anderen die Synthese fünf-, sechs- und siebengliedriger Heterocyclen, und zwar durch eine Ringschlußmetathese-Reaktion (RCM).⁶⁸

Für die Polymerisation offenkettiger Olefine bedarf es anderer Verfahren als der Olefinmetathese. Eine Möglichkeit bietet hier die Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation, die im folgenden besprochen wird.

2.3.2 Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation mit Imidokomplexen

Die Polymerisation von Olefinen gelingt ausgezeichnet mit Katalysatoren aus der Familie der Zirconocene.⁴ In den letzten Jahren haben ebenfalls Di(organoimido)-Übergangsmetallkomplexe der 6. Gruppe im Hinblick auf die Polymerisationskatalyse Bedeutung erlangt.¹⁷ Ein Vergleich des Cp-Liganden (Zirconocene) mit dem Imidoliganden (Metalle der 6. Gruppe) zeigt einige Parallelen auf. Beide können als elektronische Puffer fungieren. Das wird durch einen Haptizitätswechsel beim Cp-Liganden bzw. durch die Änderung der Hybridisierung beim Imidoliganden ($sp = \text{linear}$, $sp^2 = \text{gewinkelt}$) erreicht. Als formal anionische Liganden liefern sie dem Metall bis zu 6 Elektronen. Kombiniert man zwei Cyclopentadienyl-Anionen mit einem Metall der 4. Gruppe (z. B. $d^0\text{-Zr(IV)}$) bzw. zwei Dianionen des Typs NR^{2-} mit einem Metall der 6. Gruppe (z. B. $d^0\text{-Cr(VI)}$), so resultieren zwei Fragmente mit identischer Valenzelektronenzahl und ähnlichen Grenzorbitalen bezüglich ihrer Form und Energie (Isolobal-Beziehung, Abbildung 2.24).⁶⁹

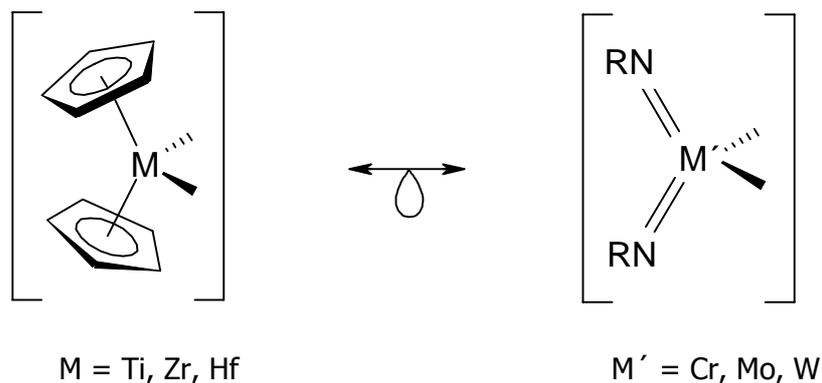


Abb. 2.24 Isolobal-Beziehung von MCp_2^- - und $\text{M}'(\text{NR})_2$ -Fragmenten.

Bei Betrachtung der katalytischen Aktivität sind von den Verbindungen der 6. Gruppe besonders Chromverbindungen hervorzuheben. Heterogene Chromkatalysatoren, z. B. der Phillips-Katalysator, sind von beträchtlicher Bedeutung bei der großtechnischen Produktion von Polyolefinen.⁷⁰ Die im Hinblick auf die Steuerbarkeit und Selektivität im allgemeinen überlegene homogene Katalyse wird durch wohldefinierte Diimidochrom-Komplexe ermöglicht. Ein Beispiel ist der kationische Chrom(VI)-Komplex $[(^t\text{BuN})_2\text{Cr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})]^+$.²⁸ Seine Aktivität in der Ethylenpolymerisation (65 g/(h mmol bar)) kann durch die Isolobal-Analogie zu den Zirconocen-Katalysatoren des Typs $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})]^+$ ⁷¹ verstanden werden. Auch die chloresubstituierten Komplexe $(^t\text{BuN})_2\text{CrCl}_2$ und $(^t\text{BuN})_2\text{MoCl}_2$ zeigen nach Aktivierung mit DEAC Ethylenpolymerisationsaktivität, die

allerdings signifikant geringer ist. Im Fall des Chrom(VI)-Komplexes erreicht die Aktivität einen Wert von 9.0 g/(h mmol bar) und für den Molybdän(VI)-Komplex erhält man <0.2 g/(h mmol bar).¹⁷

Die Isolobal-Beziehung zwischen Imidometallfragmenten und den Metallocenen der 4. Gruppe läßt sich ebenfalls auf Metall-Cp-Imido-Fragmente der 5. Gruppe erweitern (Abbildung 2.25).^{69b, 72}

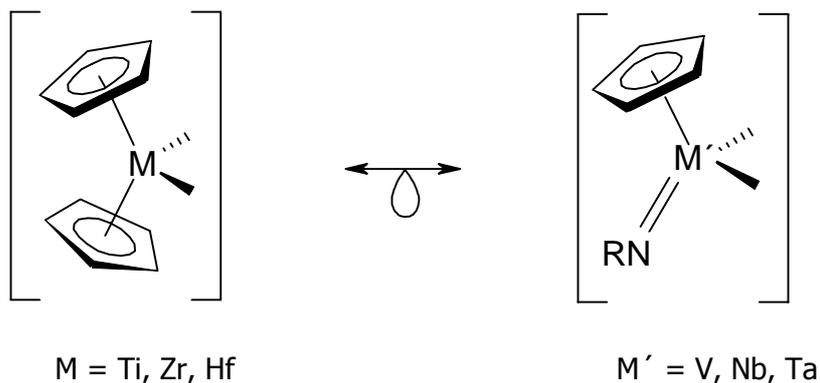


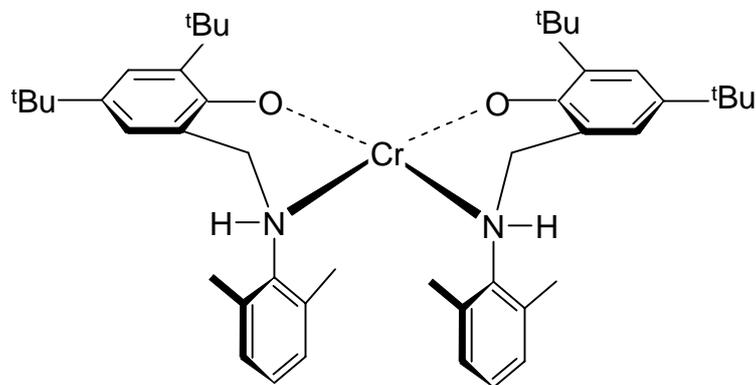
Abb. 2.25 Isolobal-Beziehung von MCp_2 - und $\text{M}'\text{Cp}(\text{NR})$ -Fragmenten.

Einige dieser Halbsandwich-Imidokomplexe der Gruppe-5-Metalle besitzen Parallelen hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität zu den Metallocenen der 4. Gruppe. So konnte gezeigt werden, daß $\text{CpV}(=\text{Ntol})\text{Cl}_2$ ⁷³ mit MAO als Co-Katalysator Olefine polymerisiert. Auch Halbsandwich-Imidokomplexe des schwersten Metalls dieser Gruppe verfügen über hohe katalytische Aktivität. So polymerisiert $\text{Cp}^*\text{Ta}(=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6))(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ Ethylen in Gegenwart von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]$, ebenso verhält sich $\text{Cp}^*\text{Ta}(=\text{NSi}^t\text{Bu}_3)\text{Cl}_2$ in Gegenwart von MAO.⁷⁴

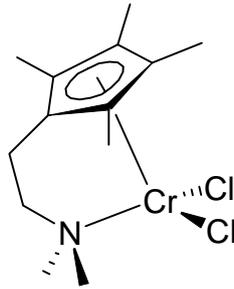
Wie in der Einleitung bereits angesprochen wurde, sind Gruppe-4-Metallocen-Katalysatoren wegen ihres ausgeprägten Lewis-aciden, hochgradig oxophilen Metallzentrums im Falle sauerstofffunktionalisierter Olefine nur begrenzt einsetzbar. Die Stereochemie des Polymers läßt sich nur geringfügig kontrollieren.^{75, 76} Es ist also denkbar, mit den weniger oxophilen Katalysatorsystemen der Gruppe-5- bzw. Gruppe-6-Metalle derartige polare Olefine gezielt polymerisieren zu können.

2.3.3 Olefinpolymerisation mit „nicht-Imido“-Chromkatalysatoren

Das große Potential, das Chromverbindungen in der Olefinpolymerisation besitzen, spiegelt das Beispiel heterogener Chromkatalysatoren wider. Diese Systeme spielen in der industriellen Produktion von Polyethylen eine zentrale Rolle. Ausgangspunkt war der 1958 von Hogan und Banks entwickelte Phillips-Katalysator. Er enthält auf Siliziumdioxid geträgerte niedervalente Chromspezies.⁷⁷ Häufig ist es weniger die Suche nach Katalysatorsystemen für neue Polymerisationsanwendungen, die die Entwicklung wohldefinierter homogener Chromkatalysatoren antreibt. Vielmehr ist in dem bis heute nicht geklärten Mechanismus dieses effektiven Polymerisationsverfahrens der Grund zu sehen.⁷⁸



Das Chrom(II)-Zentrum in 44 besitzt einen N,O-Chelatliganden und ist (nach Aktivierung) in der Lage, Ethylen zu polymerisieren,⁷⁹ genau wie ähnliche Chrom(II)-Komplexe mit N,N-Chelatliganden.^{80, 81} Derartige Komplexe sollen u. a. als Modellsubstanzen Hinweise auf die Abläufe bei heterogenen Katalysatorsystemen geben. Verbindung 45 basiert auf einem Cp-Amido-CGC-Katalysator (CGC: constrained geometry catalyst). Nach Aktivierung mit MAO ist dieser Chrom(III)-Komplex ein sehr aktiver Olefinpolymerisationskatalysator für Ethylen, Propylen sowie für die Copolymerisation von Norbornen mit Ethylen. Es werden Aktivitätswerte von bis zu 8300 g/(mmol·h·bar) erreicht.⁸²



45

Die in diesem Kapitel (2.3.3) besprochenen Systeme sind für die vorliegende Arbeit nicht von zentraler Bedeutung, da es sich um Chromverbindungen niedrigerer formaler Oxidationsstufen handelt. Dennoch unterstreichen die gezeigten Beispiele die Bedeutung von Chromverbindungen als Olefinpolymerisationskatalysatoren. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Suche nach Chelatkomplexen eines der vorrangigen Ziele ist. An dieser Stelle sei der Hinweis erlaubt, daß in der Literatur bislang keine Chrom(VI)-Komplexe mit einem chelatisierenden Diimidoliganden bekannt sind.

2.3.4 Olefinpolymerisation mit Phosphoraniminato-Katalysatoren

Auf der Suche nach neuen Materialien, insbesondere neuen Polymerwerkstoffen, ist die Erforschung neuer Verbindungsklassen für den Einsatz als Katalysatoren von großer Bedeutung. Dabei orientiert sich die Forschung u. a. an der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation mit Metallocen-Katalysatoren der 4. Gruppe, einem der erfolgreichsten Olefinpolymerisationskonzepte der letzten beiden Jahrzehnte. Da die Erforschung der genannten Verbindungsklasse bereits weit fortgeschritten ist, erscheint es sinnvoll, weitere vielversprechende Verbindungsklassen zu untersuchen. Wie oben bereits erläutert wurde, sind Organoimido-Komplexe der 6. Gruppe ein Beispiel dafür.

Durch Arbeiten von Stephan *et al.* hat sich nun eine weitere Verbindungsklasse, unter kommerziell relevanten Bedingungen, d. h. hoher Ethylendruck von 100 bar und Temperaturen von 160 °C, als aktiv in der Olefinpolymerisation gezeigt.⁸³ So ist es möglich, mit den Komplexen 24 (nach Aktivierung mit MAO) und 25 (nach Aktivierung z. B. mit $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) Ethylen zu polymerisieren. Dieser Befund kann verstanden werden, wenn man das Ligandsystem dieser Verbindungen betrachtet. Die

Verbindungen 24 und 25 enthalten jeweils zwei Phosphoraniminatoliganden ($-NPR_3$) und sind isolobal zu Metallocenderivaten der 4. Gruppe.^{51, 84, 85, 86}

Insbesondere Komplex 25 zeigt hohe Aktivitäten von bis zu 62310 g/(mmol·h·bar), die Molekulargewichte des Polyethylens erreichen Werte von bis zu 98900 g/mol. Polydispersitätswerte von 1.9 – 2.2 weisen darauf hin, daß 25 als single-site-Katalysator anzusehen ist. Bemerkenswert ist zudem der Einfluß des Co-Katalysators auf das Polymerisationsergebnis. Die Aktivierung mit Tris(pentafluorophenylboran) führt zu höheren Polymerelementarmolekulargewichten als die Aktivierung mit Trityl-tetrakis(pentafluorophenylborat). Im letzteren Fall sind die erzielten Aktivitäten erheblich höher.

DFT-Berechnungen von T. Ziegler zeigen, daß Komplexe mit guten π -Donorliganden die Vorkoordination eines Olefins begünstigen und die Insertionsbarriere absenken.⁸⁷ Aufgrund ihres elektronenreichen Phosphoraniminato-Ligandensystems könnte diese Klasse von Verbindungen daher ebenfalls in der Polymerisation von (polar funktionalisierten) α -Olefinen erfolgreich sein.

2.4 Polymerisation polarer Olefine

2.4.1 MMA-Polymerisation

Methylmethacrylat, der Methylester der Methacrylsäure (MMA, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$), ist Baustein verschiedener Kunststoffe. Das Homopolymer PMMA (Polymethylmethacrylat) ist auch unter dem Handelsnamen Plexiglas[®] bekannt und besitzt interessante Eigenschaften wie hohe Härte, Steifheit, Festigkeit sowie Witterungsbeständigkeit. Diese und weitere Eigenschaften wie hohe Lichtdurchlässigkeit (93 %) und Kratzfestigkeit führen zur Anwendung u. a. in der Fahrzeugindustrie (Blink- und Rückleuchten) oder in der Flugzeugindustrie zur Herstellung bruchsicherer Verglasungen.

PMMA wird technisch durch die radikalische Polymerisation von MMA hergestellt. Als Initiatoren dienen Peroxide (hohe Temperaturen) oder Redox-Systeme (niedrige Temperaturen). Häufige Verfahren zur PMMA-Synthese sind die Substanzpolymerisation sowie die Suspensionspolymerisation. Handelsübliches PMMA hat Molmassen zwischen ca. 120.000 und 180.000 g/mol.⁸⁸

2.4.2 AN-Polymerisation

Acrylnitril (AN, CH_2CHCN) ist der Monomerbaustein von PAN (Polyacrylnitril). Wichtigstes Einsatzgebiet des PAN sind Fasern, zu denen es versponnen wird. Diese finden Anwendung in der Bekleidungsindustrie (Strickwaren) und bei Heimtextilien (Velours, Plüsch, Teppiche). Sie sind u. a. unter dem Handelsnamen Dralon[®] bekannt. Durch den Einbau von verschiedenen Comonomeren werden Faser-Eigenschaften wie Entflammbarkeit und Anfärbbarkeit beeinflusst.

PAN wird technisch durch die radikalische Polymerisation von AN hergestellt. Als Initiatoren dienen Peroxide, Azo-Verbindungen oder Redox-Systeme. Es finden verschiedene Polymerisationsverfahren Anwendung: Substanz-, Lösungs-, Emulsions- und Suspensionspolymerisation.⁸⁸

2.4.3 VA-Polymerisation

Vinylacetat (VA, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCHCH}_2$) ist der Monomerbaustein von PVA (Polyvinylacetat). Es findet Verwendung u. a. als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Beschichtungen von Papier u. Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen, s. Käsewachse) sowie als Rohstoffe für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und damit auch indirekt für Polyvinylacetale. Neben den Homopolymeren des Vinylacetats haben auch dessen Copolymere mit Ethylen oder Vinylchlorid technische Bedeutung.

PVA wird technisch durch die radikalische Polymerisation von VA hergestellt. Als Initiatoren dienen Peroxide, Azo-Verbindungen oder Redox-Systeme. Es finden verschiedene Polymerisationsverfahren Anwendung: Substanz-, Lösungs-, Emulsions- und Suspensionspolymerisation. Handelsübliches PVA hat Molmassen zwischen ca. 10.000 und 1.500.000 g/mol.⁸⁸

2.4.4 Copolymerisation von MMA und AN

Copolymere von MMA und AN sind technisch von großer Bedeutung, da sich entsprechende Polymere thermoplastisch verformen lassen. Dagegen zersetzt sich das Homopolymer Polyacrylnitril, selbst bei schnellem Aufheizen, vor Erreichen seines Schmelzpunktes ($\approx 320\text{ °C}$).⁸⁹ Es besitzt daher keine Eignung zur Verwendung als Thermoplast. Durch den Einbau größerer Comonomer-Anteile (bis zu 40 % MMA) wird die Schmelztemperatur abgesenkt, entsprechende Polymere werden als Nitrilharze bezeichnet.⁹⁰

Die Polymerisation zur Herstellung derartiger Copolymere wird radikalisch initiiert. Dabei finden hauptsächlich Emulsionspolymerisationsverfahren, aber auch Dispersionsverfahren Anwendung.⁹¹

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von Gruppe-6-Diimido-Chelatkomplexen

Das Syntheseziel ist die Darstellung von Chrom(VI)- und Molybdän(VI)-Komplexen, die einen chelatisierenden Di(organoimido)liganden besitzen. Einige Molybdän(VI)-Komplexe dieser Verbindungsklasse sind bereits aus der Literatur bekannt (siehe Kapitel 2.1.2).⁴² In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Synthese von Chrom(VI)-Komplexen. Der Grund dafür ist nicht nur in der synthetischen Herausforderung zu sehen, ein Chromzentrum in seiner höchsten (weniger bevorzugten) Oxidationsstufe erstmals mit einem Diimidochelatligenanden zu stabilisieren. Hinzu kommt die Beobachtung, daß alle bisherigen Untersuchungen an Molybdän(VI)- und Chrom(VI)-Imidokomplexen den Trend bestätigen, daß vergleichbare Metallkomplexe des leichteren Homologen höhere Polymerisationsaktivitäten besitzen.¹⁷ Dennoch erscheint die Synthese von Molybdänverbindungen, die zu Chromsystemen analog sind, sinnvoll, um vergleichende Polymerisationsexperimente durchführen zu können. Sie könnten Hinweise auf den Polymerisationsmechanismus für funktionalisierte Olefine liefern.

3.1.1 Synthese der Ligandvorstufen

Zur Synthese von Komplexen mit chelatisierenden Liganden ist zunächst die Darstellung geeigneter Vorstufen für zweizählige Liganden erforderlich. Die Natur der Imido-Metall-Bindung verlangt, daß geeignete Ligandvorstufen primäre Amine oder davon abgeleitete Verbindungen sind (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.2). Abhängig von den Methoden, die für die jeweiligen Komplexbildungsreaktionen ausgewählt werden, sind dies neben Aminen u. a. Silylamine oder Isocyanate. Im folgenden werden entsprechende Verbindungen vorgestellt, die in dieser Arbeit eingesetzt werden. Sofern die Verbindungen nicht literaturbekannt oder im Handel erhältlich sind, ist der Syntheseweg angegeben.

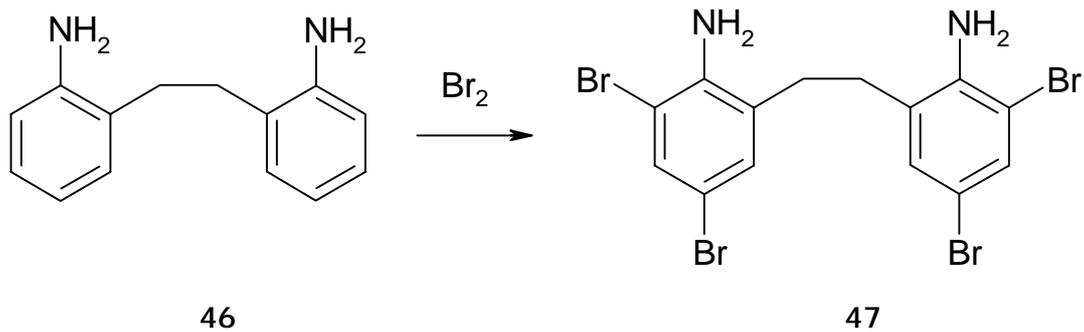


Abb. 3.1 Synthese von 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin durch Umsetzung von 2,2'-Ethyldianilin mit Brom.

2,2'-Ethyldianilin (46) kann aus seinem wohlfeilen Phosphorsäureaddukt gewonnen werden, und durch Umsetzung mit Brom gelingt die Synthese von 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin (47). Die Aminofunktionen sind durch sechs Kohlenstoffatome voneinander getrennt. Die Bromsubstituenten in 3- und 3'-Position sollen nach der Komplexbildung durch ihren sterischen Anspruch das reduktionsempfindliche Chromzentrum abschirmen.

Eine Ligandvorstufe, die ebenfalls sp²-Kohlenstoffatome im Ligandgerüst besitzt, ist das 1-Amino-2-(2-amino-2-methylpropyl)benzol⁴¹ (48). Es wurde bereits erfolgreich zur Synthese von Molybdän(VI)-Chelaten eingesetzt.¹⁹ Die beiden Aminofunktionen sind durch vier Kohlenstoffatome voneinander getrennt.

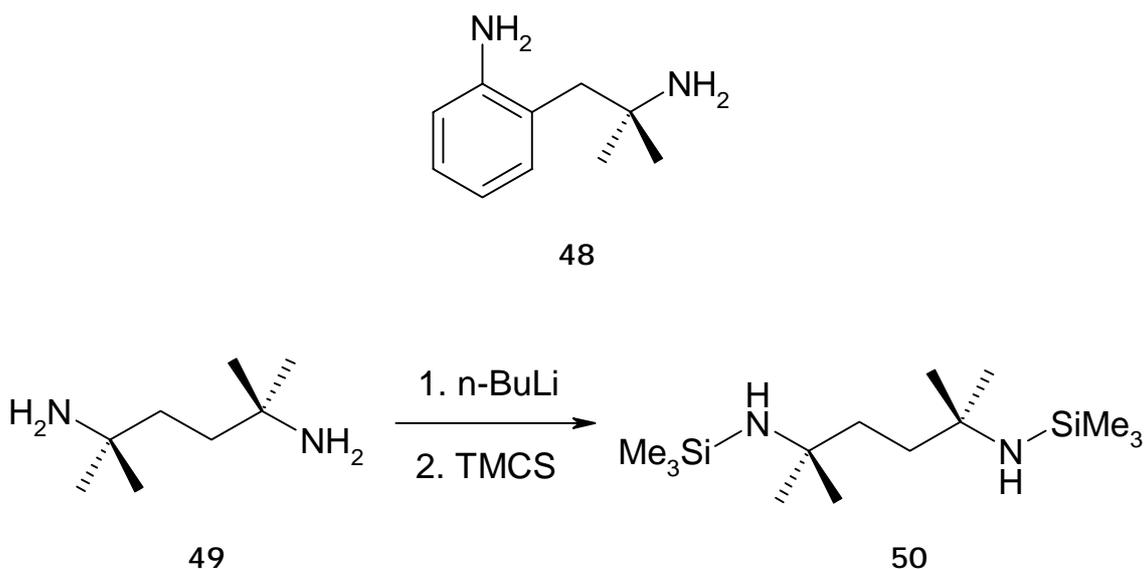


Abb. 3.2 Synthese von 2,5-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylamino)hexan durch Umsetzung von 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan mit n-Butyllithium (n-BuLi) und Trimethylchlorsilan (TMCS).

2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan (49) wird nach Literaturangaben aus dem entsprechenden 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol durch eine zweifache Ritter-Reaktion hergestellt.⁹² In dieser Verbindung (49) sind die beiden Aminofunktionen durch 4 Kohlenstoffatome voneinander getrennt. Da für das hier zugrundeliegende aliphatische Ligandsystem die N-Si-Bindungsspaltung als Komplexbildungsreaktion in Frage kommt, wird 49 in das Silylamin (50) überführt (Abbildung 3.2). Die jeweils 2 Methylgruppen in unmittelbarer Nähe der Stickstoffatome sollten hinreichend sterischen Anspruch besitzen, um im Komplex ein Chrom(VI)-Zentrum zu stabilisieren.

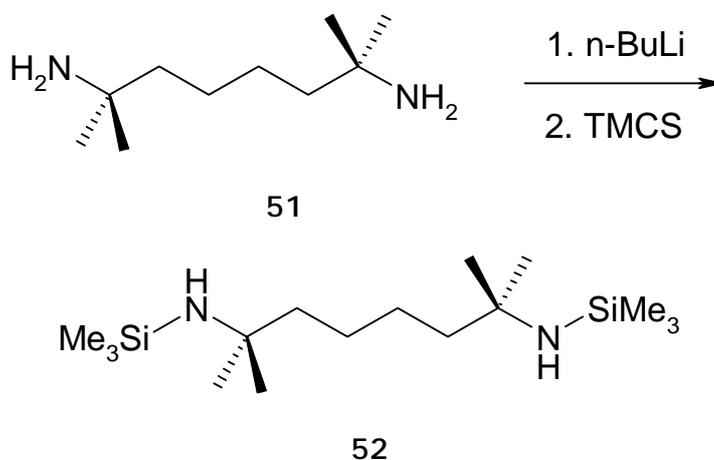


Abb. 3.3 Synthese von 2,7-Dimethyl-2,7-bis(trimethylsilylamino)octan durch Umsetzung von 2,7-Diamino-2,7-dimethyloctan n-BuLi und TMCS.

Verbindung 51 wird genauso wie 49 gemäß Literaturangaben synthetisiert,⁹² um das silylierte Diamin 52 herzustellen. Die Stickstoffatome in diesen Verbindungen sind durch sechs sp^3 -Kohlenstoffatome voneinander getrennt.

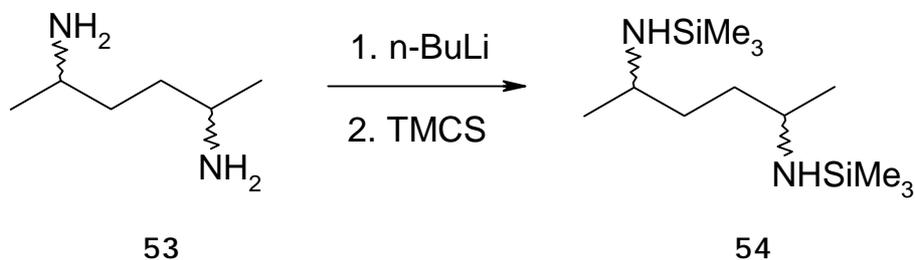
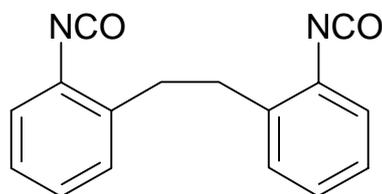


Abb. 3.4 Synthese von 2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan durch Umsetzung von 2,5-Diaminohexan mit n-BuLi und TMCS.

Nach der Synthese von 2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan (53) gemäß Literaturangaben aus einem Dioxim⁹³ erfolgte die Disilylierung zu 2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan (54).

Verbindung 54 ist an den α -Kohlenstoffatomen zur Silylaminofunktion nur dreifach und nicht wie bei den zuvor gezeigten Silylaminen 50 und 51 vierfach substituiert. Der damit einhergehende geringere sterische Anspruch dieser Ligandvorstufe würde zu einer geringeren Abschirmung des Chrom(VI)-Zentrums in einer entsprechenden Komplexverbindung führen. Es wird sich erweisen, ob der Raumbedarf des Liganden ausreicht, einen stabilen Komplex zu erhalten.

Die bisher in diesem Kapitel besprochenen Verbindungen sind potentiell für die Synthese von Chrom(VI)-Komplexen durch Transaminierung oder N-Si-Bindungsspaltung geeignet. Die Methode der Isocyanat-Metathese verlangt als Ligandvorstufen Isocyanate. Folgendes Diisocyanat wird dazu gemäß Literaturangaben synthetisiert.⁹⁴



55

Auch für diese Verbindung dient das 2,2'-Ethylendianilin (46) als Vorstufe.

Versuche zur Synthese von cis-1,2-Bis(amino-iso-propyl)cyclohexan und 1,2-Bis(amino-iso-propyl)benzol

Ergebnisse aus früheren eigenen Arbeiten zeigen, daß zur Stabilisierung eines Chrom(VI)-Zentrums sterisch anspruchsvolle Diimidoliganden erforderlich sind.⁹⁵ Entsprechende primäre Diamine mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in der Nähe der Stickstoffatome als Vorstufen sind selten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, neben den in diesem Kapitel bereits gezeigten literaturbekannten und davon abgeleiteten Ligandvorstufen weitere aussichtsreiche Verbindungen zu entwickeln. Von zentraler Bedeutung sind folglich Diamine, die in α -Position ein vierfach substituiertes Kohlenstoffatom besitzen. Ferner sollte in Anlehnung an das Diamin 49 eine Verbindung entwickelt werden, die in α -Position jeweils zwei Methylgruppen besitzt. Ähnlich wie beim TADDAMIN (24) soll die Flexibilität des Ligandrückgrats eingeschränkt sein.

Dicarbonsäureester zunächst aus dem Anhydrid der entsprechenden Dicarbonsäure hergestellt.⁹⁷ Abbildung 3.5 zeigt eine Variante der Ritter-Reaktion,⁹⁸ die tertiäre Alkohole in Carbonsäureamide überführt. Die Reaktion mit **58** führt allerdings nicht zu dem gewünschten Produkt. Die dehydratisierenden Versuchsbedingungen bringen 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-*iso*-benzofuran (**62**) hervor.

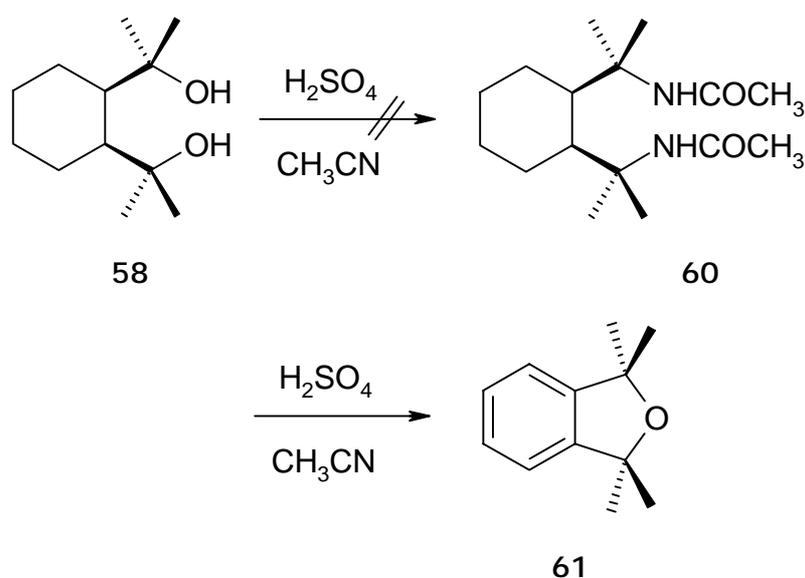


Abb. 3.5 Versuch der Darstellung von **60** durch Reaktion von 1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)benzol (**58**) mit Schwefelsäure und Acetonitril (Ritter-Reaktion).

Ein analoger Reaktionsverlauf ist *a priori* für die Reaktion von 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol unter gleichen Bedingungen nicht auszuschließen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Reaktion in der gewünschten Weise verläuft und nach Hydrolyse des Diamids die Ligandvorstufe **49** entsteht.⁹² Nach den vorliegenden Erkenntnissen erschien es also sinnvoll, die Ritter-Reaktion ebenfalls für die Herstellung von *cis*-1,2-Bis(acetamido-*iso*-propyl)benzol (**60**) zu testen. Es zeigt sich jedoch, daß die Anordnung der beiden Hydroxylgruppen innerhalb des Moleküls den Ausgang der Reaktion entscheidend beeinflusst. Im 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol können sich die funktionellen Gruppen durch die hohe Flexibilität der sp^3 -Kohlenstoffkette, über die sie verbunden sind, in großer Entfernung voneinander befinden. Daher ist ein Ringschluß unter Kondensation von Wasser offensichtlich nicht bevorzugt. Im Vergleich dazu befinden sich im 1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)benzol (**58**) die beiden OH-Funktionen in unmittelbarer Nachbarschaft, das führt zu der Bildung des Benzofuran-Derivats (**61**).

Wie im vorherigen Beispiel, so führt auch die in Abbildung 3.6 gezeigte Reaktion von *cis*-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan (59) mit Schwefelsäure und Acetonitril nicht zum gewünschten Produkt. NMR-spektroskopische Untersuchungen legen nahe, daß kein einheitliches Reaktionsprodukt entsteht. Es gibt gemäß IR-spektroskopischer Untersuchungen keinen Hinweis darauf, daß eines der entstandenen Produkte eine Amidgruppe enthält.

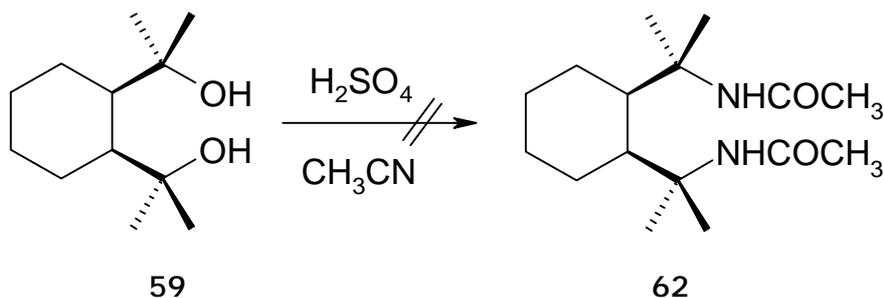


Abb. 3.6 Reaktion von *cis*-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan (59) mit Schwefelsäure und Acetonitril (Ritter-Reaktion).

Das Ergebnis läßt den Schluß zu, daß schonendere Reaktionsbedingungen möglicherweise zu einem Syntheserfolg beitragen könnten. Gestützt wird diese Vermutung von Ergebnissen, die A. I. Meyers *et al.*⁹⁹ bei der in Abbildung 3.7 gezeigten Umsetzung erzielen.

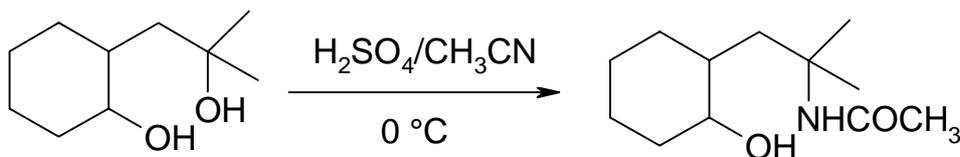


Abb. 3.7 Ritter-Reaktion eines Diols unter milden Bedingungen.

Dieses Beispiel beweist, daß auch unter weniger drastischen Bedingungen ein tertiärer Alkohol in ein Carbonsäureamid überführt werden kann. Im wesentlichen unterscheidet sich diese Synthesevariante in der zuvor beschriebenen darin, daß die Reaktionsmischung nicht unter Rückfluß erhitzt wird, sondern die Reaktion bei 0 °C stattfindet. Eine Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung von *cis*-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan (59) führen aber ebenfalls nicht zu dem gewünschten Produkt. IR-spektroskopische Untersuchungen geben keinen Hinweis auf die Gegenwart einer Amidgruppe.

Als Ergebnis der Versuche zur Synthese der beiden Diamine 56 und 57 durch Varianten der Ritter-Reaktion konnte gezeigt werden, daß sie auf den gewählten Wegen nicht zugänglich sind. Das unterstreicht einmal mehr die Gültigkeit der Feststellung von J. J. Ritter aus dem Jahre 1948, daß keine allgemeingültige Methode zur Synthese von *tert.*-Carbinaminen (R_3CNH_2) existiert.⁹⁸

Versuche zur Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilylamino-iso-propyl)benzol und 1,2-Bis((3-trimethylsilylamino-2,2,4,4-tetramethyl)pentyl)benzol

Da die gewünschten Zielverbindungen 56 und 57 nicht durch die Ritter-Reaktion zugänglich sind, wird versucht, sie durch eine weitere Synthesemethode zu erhalten. L.-H. Chan *et al.* beschreiben die Synthese von Silyliminen aus Nitrilen durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen und Trimethylchlorsilan.¹⁰⁰ Die anschließende Reaktion der Silylimine mit Organolithiumverbindungen liefert die entsprechenden Silylamine (Abbildung 3.8).¹⁰¹

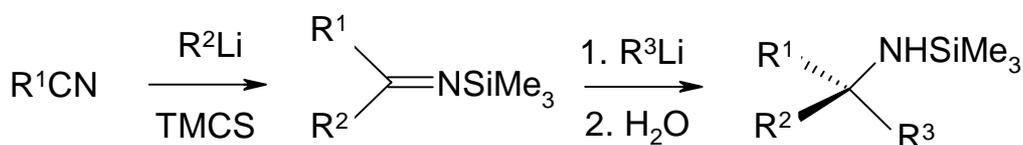
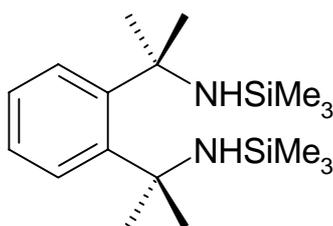


Abb. 3.8 Reaktion von Nitrilen zu Silylaminen.

Die anschließende Hydrolyse der Silylamine zu Aminen kann im Hinblick auf die Synthese von Imidochrom(VI)-Komplexen unterbleiben, da die Silylamine direkt mit Chromylchlorid unter N-Si-Bindungsspaltung als Ligandvorstufen eingesetzt werden könnten. Es ist also denkbar mit Hilfe der in Abbildung 3.8 gezeigten Reaktionsfolge 1,2-Bis(trimethylsilylamino-*iso*-propyl)benzol (63) herzustellen.



63

Die Ausgangsverbindung für die Synthese des Disilylimins (**64**) ist Phthalsäuredinitril. Die in Abbildung 3.9 gezeigte Reaktion führt jedoch zu einem uneinheitlichem Reaktionsprodukt, aus dem **64** nicht isoliert werden kann.

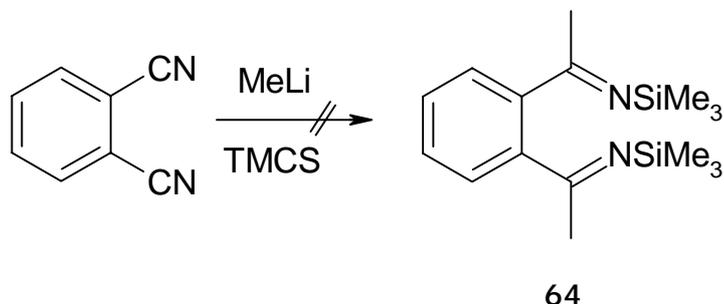


Abb. 3.9 Reaktion von Phthalsäuredinitril mit MeLi und TMCS.

Auch der Verzicht auf die Isolierung des Diimins (**64**), also die Zugabe weiteren Methyllithiums zur Reaktionslösung, führt nicht zum Erfolg.

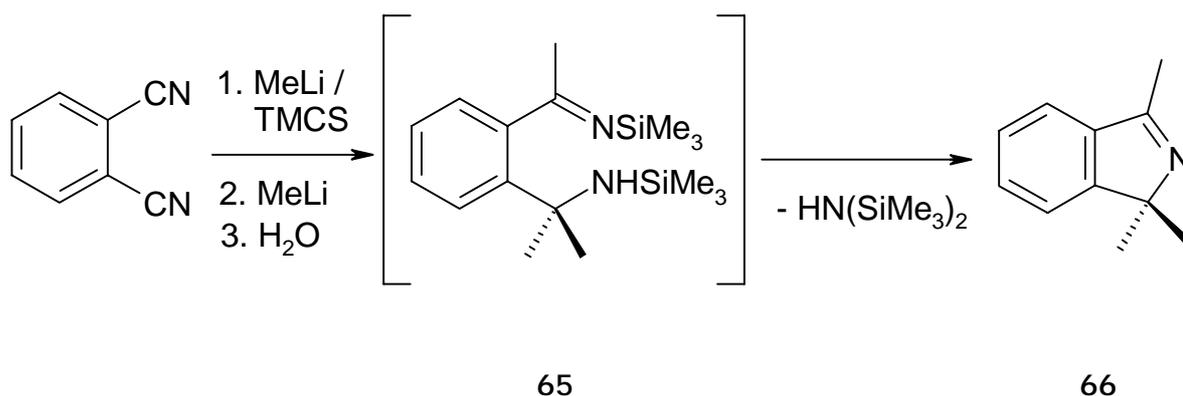


Abb. 3.10 Reaktion von Phthalsäuredinitril mit 1. MeLi / TMCS und 2. MeLi.

Abbildung 3.10 zeigt den unerwarteten Reaktionsausgang. Es ist anzunehmen, daß sich intermediär tatsächlich zunächst das Disilylimin **64** bildet und anschließend mit weiterem Methyllithium zu **65** reagiert. Allerdings scheinen die Kondensation von Hexamethyldisilazan unter Bildung eines Rings die Reaktion zum Disilylamin **63** zu verhindern. Anstelle von **63** wird 1,1,3-Trimethyl-1H-*iso*-indol¹⁰² (**66**) isoliert. Es konnten Einkristalle von dieser Verbindung erhalten werden; die Molekülstruktur zeigt die Abbildung 3.11.

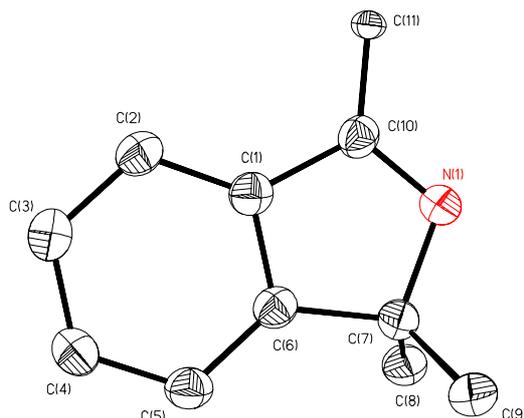


Abb. 3.11 Molekülstruktur von 1,1,3-Trimethyl-1H-*iso*-indol (**64**) im Kristall.

Als Ursache für die Unzugänglichkeit von **63** konnte zunächst eine mögliche Tautomerisierung von **64** nicht ausgeschlossen werden. Das Imin (**64**) kann im Gleichgewicht mit der Enamin-Form vorliegen und daher möglicherweise nicht in der gewünschten Weise weiterreagieren (Abbildung 3.12).

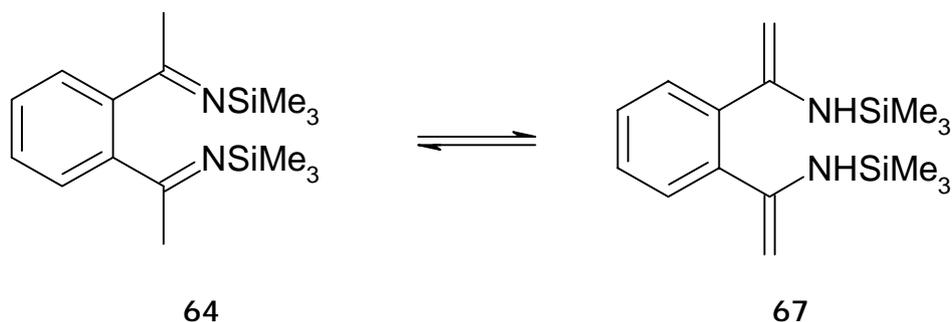
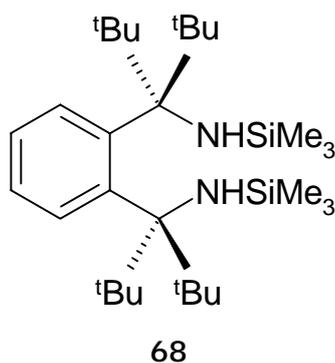


Abb. 3.12 Tautomerisierung des Imins (**64**) zum Enamin (**67**).

Um eine Tautomerisierung auszuschließen, wird versucht, 1,2-Bis((3-trimethylsilylamino-2,2,4,4-tetramethyl)pentyl)benzol (**68**) zu synthetisieren. Die *tert.*-Butyleinheiten verhindern die Bildung der Enamin-Form des Silyliminzwischenprodukts (**69**).



Die in Abbildung 3.13 gezeigte Reaktion von Phthalsäuredinitril mit *tert.*-Butyllithium und Trimethylchlorsilan führt ebensowenig wie die analoge Umsetzung mit Methyllithium (Abbildung 3.13) zur Darstellung der entsprechenden Silyliminverbindung (69).

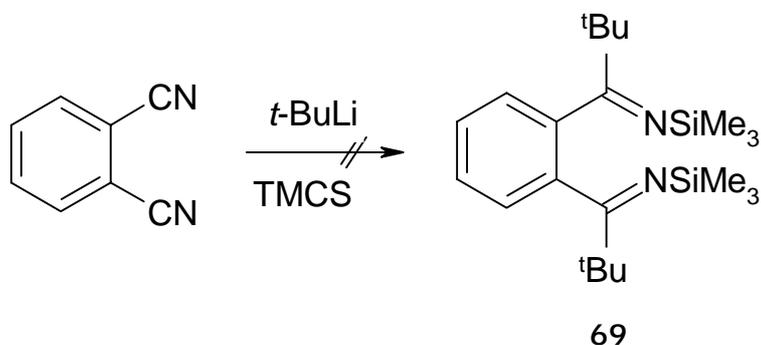


Abb. 3.13 Reaktion von Phthalsäuredinitril mit $t\text{-BuLi}$ und TMCS.

Auch die direkte Umsetzung mit weiterem *tert.*-Butyllithium ohne vorherige Isolierung des Imins (69) führt zu uneinheitlichem Reaktionsprodukt, aus dem 1,2-Bis((3-trimethylsilylamino-2,2,4,4-tetramethyl)pentyl)benzol (68) nicht isoliert werden kann.

Durch das erhaltene wohldefinierte Produkt 66 wird belegt, daß durch die gewünschte eng benachbarte Anordnung der Funktionen eine Ringschlußfolgereaktion bevorzugt gegenüber einer Aminbildung abläuft.

3.1.2 Komplexierungsreaktionen

Mit den Diaminen und Disilylaminen 23, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 und dem Diisocyanat 55 stehen einige aussichtsreiche Ligandvorstufen zur Synthese von Gruppe-6-Metallkomplexen mit chelatisierenden Diimidoliganden zur Verfügung.

Versuche zur Synthese von Dichloro[1,2-bis(2-imidophenyl)ethylen]chrom(VI) (70)

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 angesprochen, ist es offenbar erforderlich, sterisch anspruchsvolle Diamine als Ligandvorstufen zur Synthese von Chrom(VI)-Komplexen mit chelatisierenden Diimidoliganden einzusetzen. So läßt sich aus 4 durch Transaminierung mit 2,2'-Ethylendianilin (46) nicht der gewünschte zum Molybdän(VI)-Komplex 20⁴² analoge Chrom(VI)-Komplex 70 synthetisieren.⁹⁵ Das Metallzentrum ist durch das sterisch wenig anspruchsvolle Ligandensystem vermutlich nicht genügend abgeschirmt, wodurch eine Reduktion des Chroms begünstigt wird. Dennoch kann eine erfolgreiche Synthese des gewünschten Komplexes *a priori* nicht ausgeschlossen werden, da der Chelateffekt seine Bildung begünstigen kann. Um auszuschließen, daß diese Komplexbildung nur aufgrund der Synthesemethode nicht zum Erfolg führt, wird ein anderer Syntheseweg, die Isocyanat-Metathese, durchgeführt.

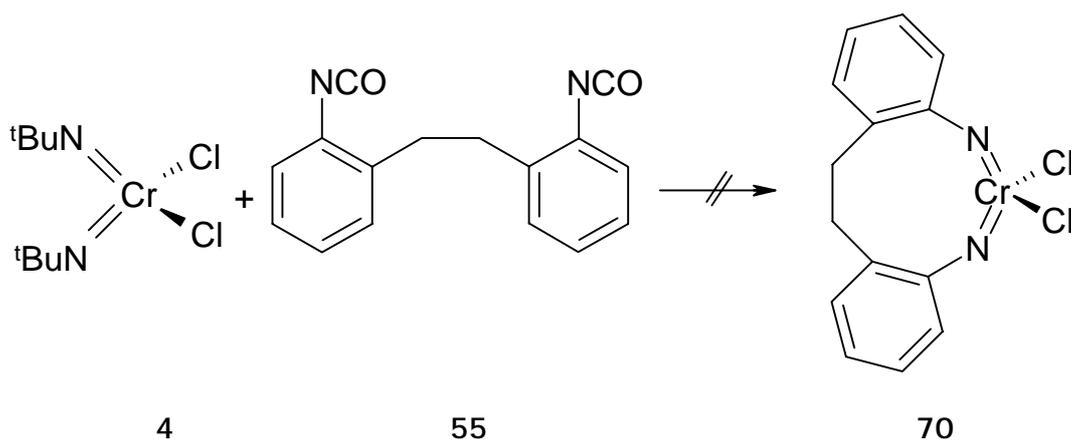


Abb. 3.14 Syntheseversuch zur Darstellung von Dichloro[1,2-bis(2-imidophenyl)ethylen]chrom(VI) (70) durch Isocyanat-Metathese.

Durch die in Abbildung 3.14 dargestellte Reaktion ist das Dichloro[1,2-bis(2-imidophenyl)ethylen]chrom(VI) (70) ebensowenig zugänglich wie durch Transaminierung. Auch die Reaktionsführung in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr, wodurch der Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit perfekt gewährleistet sein sollte, führt zur Reduktion des Metallzentrums.

Im weiteren soll u. a. der Frage nachgegangen werden, welcher sterische Anspruch der Liganden notwendig ist, um stabile *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexe zu erhalten.

Das Dianilin löst sich in siedendem Toluol. Bei einer Reaktion in Toluol unter Rückfluß könnte die Synthese von **72** durch die höhere Reaktionstemperatur möglicherweise besser gelingen. Dazu wird **4** mit **47** in Toluol umgesetzt. Jedoch wird weder bei Raumtemperatur noch unter Rückfluß (18 Stunden) **72** gebildet, vielmehr gehen die Edukte aus der Reaktion hervor.

Es bleibt festzustellen, daß sich die Synthese von Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (**72**) als äußerst schwierig erweist. Bemerkenswert ist, daß sich der vermutlich entstandene Chrom(VI)-Komplex (**72**) durch Umkristallisieren nicht in reiner Form erhalten läßt. Möglicherweise stellt sich immer wieder ein Gleichgewicht zwischen Produkten und Edukten ein, wodurch eine Anreicherung des gewünschten Produkts nicht möglich ist.

*B) Transaminierungsreaktion von **47** mit **6** zur Darstellung von Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (**73**)*

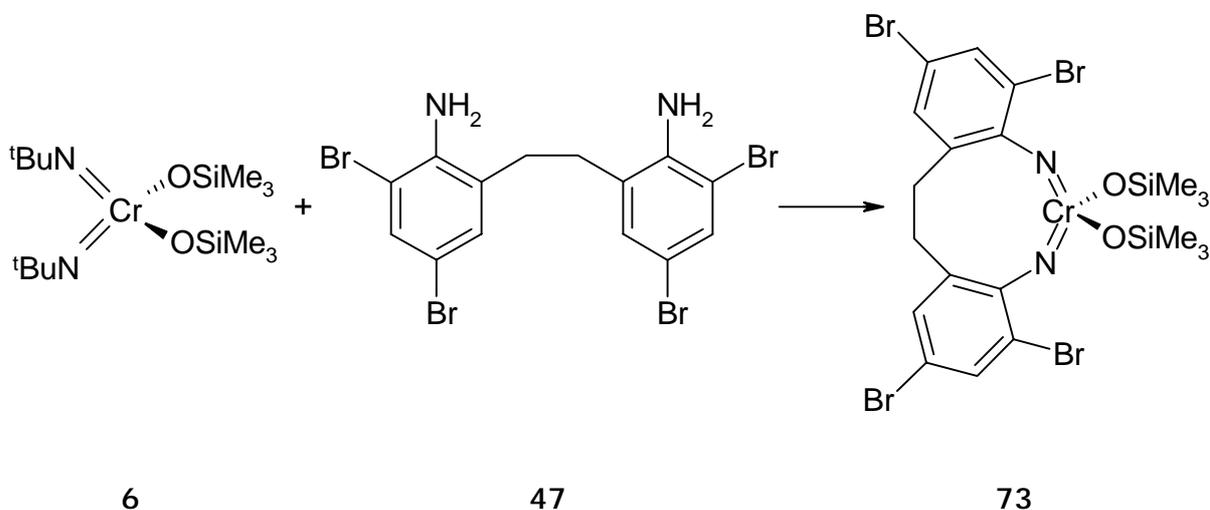


Abb. 3.17 Synthese von Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (**73**) durch Transaminierung.

Besser als mit **4** gelingt eine Transaminierungsreaktion ausgehend von der Disilyloxy-Verbindung **6**. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die charakteristischen Signale für Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (**73**) an. Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei tiefen Temperaturen eine signifikante Linienverbreiterung der Signale für die Methylen-

protonen. Beträgt die Halbwertsbreite bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch 3.6 Hz, so nimmt sie kontinuierlich über 22 Hz bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis auf 45 Hz bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu. Das beweist, daß sich die Ringinversionsschwingung bei niedrigeren Temperaturen verlangsamt.

Daß sich keine mehrkernige Spezies bildet, belegen massenspektrometrische Untersuchungen. Der Ligand formt somit mit dem Chromzentrum einen neungliedrigen Metallacyclus. Damit bestätigt sich, daß neben der Synthesemethode der sterische Anspruch des Ligandensystems über seine erfolgreiche Etablierung an ein Chrom(VI)-Zentrum entscheidet. Die Entscheidung für Bromsubstituenten im Ligandgerüst kann als Erfolg gewertet werden.

Einen Syntheserfolg durch den Austausch des eingesetzten Chrom(VI)-Komplexes zu erreichen, ist nicht unmittelbar vorhersehbar. **4** und **6** sind jeweils Di(*tert.*-butylimido)chrom(VI)komplexe, **4** besitzt zudem zwei Chloroliganden, während bei **6** stattdessen zwei Trimethylsilyloxyliganden an das Metallzentrum koordinieren. Die im Vergleich zu den Chloroliganden sperrigeren Trimethylsilyloxyliganden begünstigen offenbar die Transaminierungsreaktion. Der erfolgreiche Einsatz von **6** in der Transmetallierung zur Synthese von Chrom(VI)-Komplexen stellt eine Erweiterung des literaturbekannten Verfahrens dar, bei dem **4** als Ausgangsverbindung dient.³⁰

Darstellung von Dichloro[1-imido-2-(2-imido-2methylpropyl)benzol]chrom(VI) (74)

Nach der erfolgreichen Darstellung des neungliedrigen Di(arylimido)chrom(VI)-Komplexes (**73**), stellt sich nun die Frage, ob auch die Synthese eines kleineren Metallazyklus des Chroms möglich ist. Eine Antwort könnte die Reaktion von 1-Amino-2-(2-amino-2-methylpropyl)benzol⁴¹ (**48**) mit **4** unter Transaminierungsbedingungen geben. Mit Hilfe von Ligandvorstufe **48** wurde bereits der siebengliedrige Molybdän-chelatkomplex **22** (durch N-Si-Bindungsspaltung) dargestellt.¹⁹

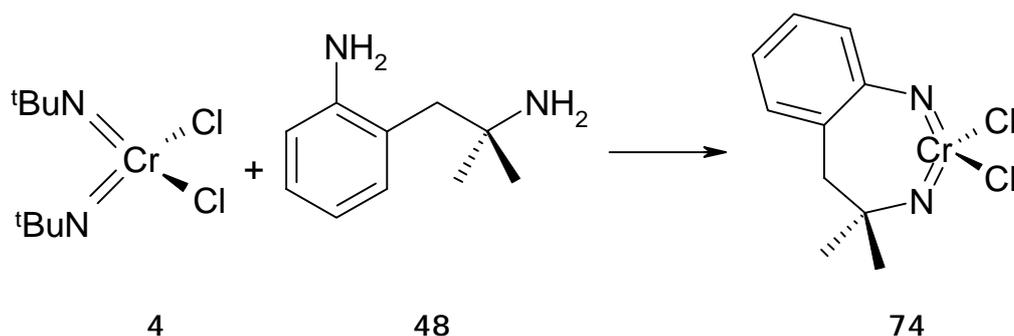


Abb. 3.18 Synthese von Dichloro[1-imido-2-(2-imido-2-methylpropyl)benzol]chrom(VI) (74) durch Transaminierung.

Die in Abbildung 3.18 dargestellte Reaktion (in Hexan) führt zu dem siebengliedrigen Diimidochrom(VI)-Komplex 74, wie NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Untersuchungen belegen. 74 besitzt ein unsymmetrisches Ligandgerüst, wobei jeweils eine Alkylimido- sowie eine Arylimidofunktion des zweizähligen Liganden an das Chrom koordinieren. Für die hier durchgeführte Darstellung durch Transaminierung finden sich in der Literatur nur Beispiele unter Verwendung aromatischer Amine.³⁰ Insofern kann die Darstellung von 74 als eine Erweiterung dieser Synthesemethode betrachtet werden.

Nach der Synthese eines *ansa*-Di(arylimido)chrom(VI)-Komplexes (73) und eines *ansa*-[(Alkylimido)(arylimido)chrom(VI)-Komplexes (74) sollte nun festgestellt werden, ob die Darstellung eines *ansa*-Di(alkylimido)chrom(VI)-Komplexes möglich ist. Zudem sollte geklärt werden, wie sperrig eine entsprechende Ligandvorstufe beschaffen sein muß.

Versuch zur Synthese von ansa-(2,5-Diimidohexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (75)

Zunächst wird mit 2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan (54) eine Diaminoverbindung mit mittlerem sterischem Anspruch gewählt. Die Umsetzung von 54 mit Chromylchlorid entspricht der Methode der N-Si-Bindungsspaltung (Abbildung 3.19).

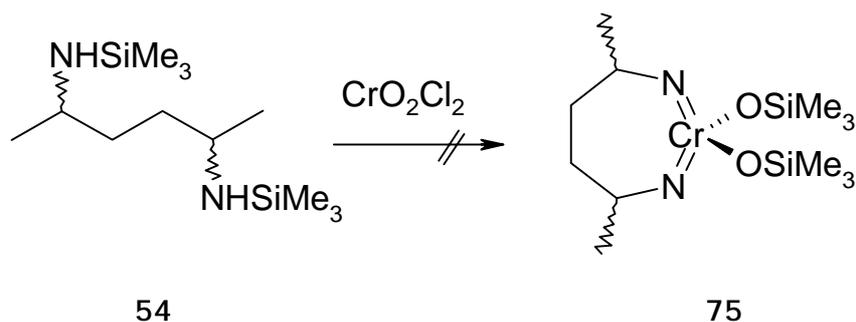


Abb. 3.19 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(2,5-Diimidohexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (75) durch N-Si-Bindungsspaltung.

Es zeigt sich, daß die Synthese von *ansa*-(2,5-Diimidohexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (75) auf dem in Abbildung 3.19 gezeigten Weg nicht möglich ist. Das uneinheitliche Reaktionsprodukt enthält reduzierte Chromverbindungen. Offenbar reicht der sterische Anspruch eines Liganden mit nur jeweils einer Methylgruppe in α -Position zum Stickstoff nicht aus, um einen stabilen Chrom(VI)-Komplex zu bilden.

Darstellung von ansa-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (76)

Mit der Ligandvorstufe 50 konnte ein Disilylamin entwickelt werden, das im Vergleich zu 54 mit jeweils zwei Methylgruppen in der Nähe der Stickstoffatome deutlich sperriger substituiert ist.

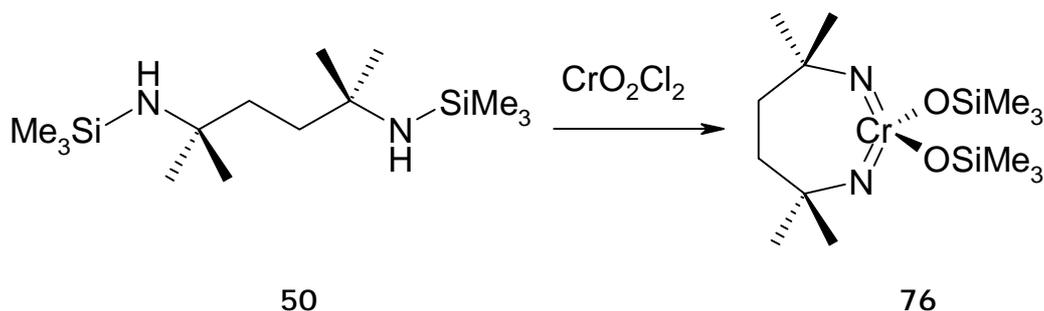


Abb. 3.20 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (76) durch N-Si-Bindungsspaltung.

Die in Abbildung 3.20 skizzierte Umsetzung von 2,5-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylamino)-hexan (50) mit Chromylchlorid führt zur Darstellung von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-

dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (**76**). Komplex **76** ist ein siebengliedriger Metallazyklus des Chroms, die beiden Alkylimidogruppen seines zweizähligen Liganden sind durch eine aliphatische sp^3 -Kohlenstoffkette miteinander verbunden. Eine Betrachtung von Bindungslängen und -winkeln wird durch eine Molekülstruktur möglich, die von kristallinem **76** erhalten wird. Sie ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

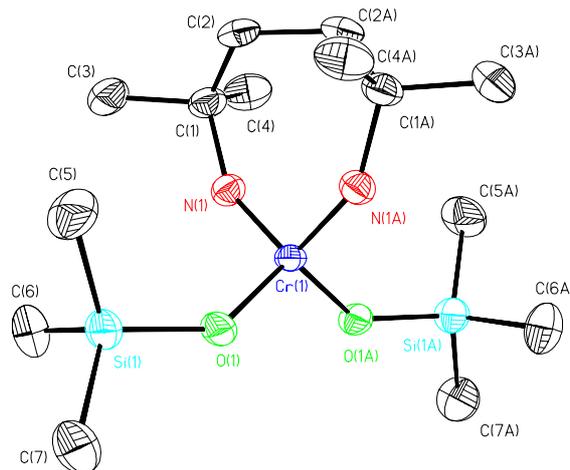


Abb. 3.21 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)-chrom(VI) (**76**) im Kristall.

Die Molekülstruktur von **76** im Kristall ist die erste eines *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexes. Sie zeigt das Chrom(VI)-Zentrum verzerrt tetraedrisch koordiniert, neben dem Diimidoliganden sind zwei Trimethylsilyloxyliganden vorhanden. Der Komplex besitzt im Kristall C_2 -Symmetrie, in Lösung wird bei Raumtemperatur jedoch ein einziges Signal für die CH_2CH_2 -Einheit im 1H -NMR-Spektrum beobachtet. Das zeigt, daß diese Symmetrie durch schnelle Ringinversion aufgehoben wird.

Der Imidobißwinkel ($N(1)-Cr(1)-N(1A)$) ist mit $102.83(17)^\circ$ im Vergleich zu Verbindungen mit unverhenkelten Imidoliganden außerordentlich klein. So beträgt der entsprechende Winkel im *Di(tert.-butylimido)chrom(VI)*-Komplex **5** $116.09(8)^\circ$.²⁸ Der $Cr(1)-N(1)-C(1)$ Winkel nimmt bei **76** ebenso wie der Imidobißwinkel vergleichsweise kleine Werte an. Mit $147.8(2)^\circ$ sind die Imidoliganden viel stärker gewinkelt als die in erster Näherung linearen Imidoliganden in Komplex **5** ($166.07(13)^\circ$ und $160.60(13)^\circ$).²⁸ Die gewinkelten Imidoliganden in Komplex **76** sollten jedoch nicht zu dem Schluß führen, es handele sich um 4-Elektronendonor-Imidoliganden. Bei

Betrachtung der Bindungslängen Cr(1)-N(1) bzw. Cr(1)-N(1A) zeigt sich mit 1.645(2) Å ein charakteristischer Wert für 6-Elektronendonator-Imidoliganden.²⁰ Zudem sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß mit der Veränderung des Imidobindungswinkels zwischen 130 ° und 180 ° nur geringe Änderungen der relativen Energie einhergehen (siehe Kapitel 2.1, Abbildung 2.2).

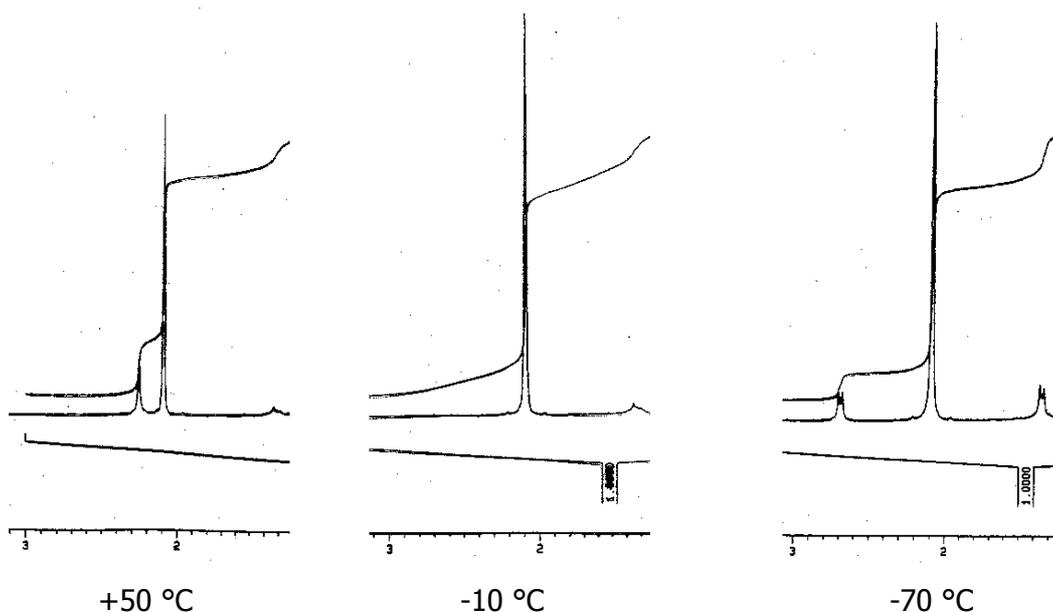


Abb. 3.22 Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (76).

Abbildung 3.22 zeigt Resultate temperaturabhängiger ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit 76. Sie zeigen, daß der Chelatring in Lösung eingeschränkt beweglich ist. Bei +50 °C wird ein einziges, gemittelttes Signal bei 2.25 ppm für die vier Protonen der CH₂CH₂-Einheit beobachtet, das ist vereinbar mit einer im Zeitmittel C_{2v}-symmetrischen Struktur (in Lösung). Das Singulett zeigt Koaleszenz bei ca. -10 °C. Bei -70 °C werden zwei getrennte Signale (2 x 2 Linien) bei 1.35 ppm und 2.69 ppm beobachtet. Das stimmt mit einem AA'BB'-Spinsystem überein, das man für ein starres C₂-symmetrisches Ligandgerüst erwartet. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion beträgt ca. 48 kJ/mol.

Versuch zur Synthese von *ansa*-(2,7-Diimido-2,7-dimethyloctyl)bis(trimethylsilyloxy)-chrom(VI) (77)

Nach der Synthese und strukturellen Charakterisierung von 76 sollte nun geprüft werden, ob auch die Synthese der entsprechenden neungliedrigen Verbindung 77 möglich ist. Dazu erfolgt die Umsetzung von Chromylchlorid mit der zu 50 analogen Ligandvorstufe 52, deren Silylaminofunktionen durch zwei weitere CH₂-Einheiten getrennt sind.

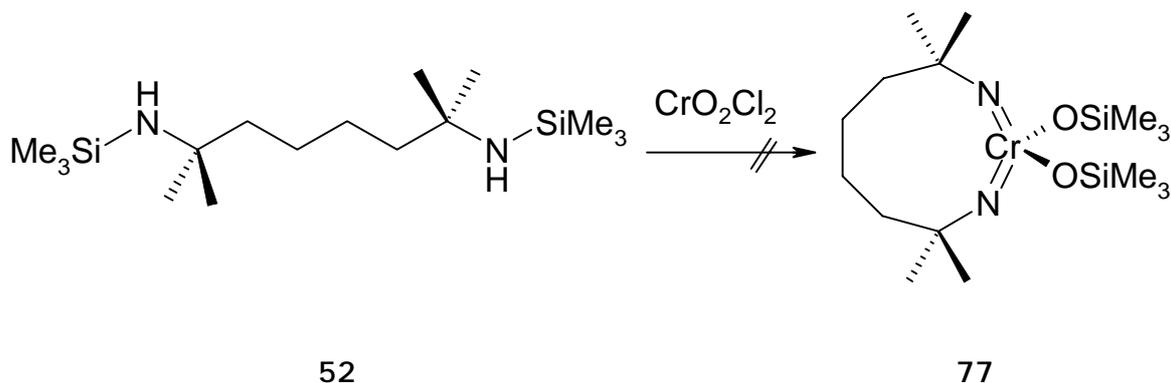


Abb. 3.22 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(2,7-Diimido-2,7-dimethyloctyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (77) durch N-Si-Bindungsspaltung.

Die in Abbildung 3.22 skizzierte Umsetzung führt zu einem uneinheitlichen Reaktionsprodukt, aus dem 77 nicht isoliert werden kann. Dieses Ergebnis ist beachtlich, da die sperrig substituierte Ligandvorstufe die Bildung von 77 begünstigen sollte. Zudem ist die Synthese neungliedriger Diimido-Chelatkomplexe des Chroms prinzipiell möglich, wie die Darstellung von Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (73) beweist. Die im Vergleich zu 73 erhöhte Flexibilität des aliphatischen Kohlenstoffligandgerüsts von 77 könnte als Erklärungsmöglichkeit angeführt werden. Andererseits sollte eine geringere Ringspannung bei 77 im Vergleich zu 76 der Stabilität zuträglich sein.

Dieses Beispiel bestätigt, wie wenig berechenbar die Chemie der Diimidochrom(VI)-Komplexe ist. Ihre schwierige Zugänglichkeit wird durch die geringe Zahl von Organoimidoliganden dieser Verbindungsklasse widerspiegelt. Bis heute sind in der Literatur die Synthesen für Komplexe mit nur fünf verschiedenen Organoimidoliganden beschrieben. Es ist daher als Erfolg zu werten, daß durch die Ergebnisse dieser Arbeit

weitere drei Organoimidoliganden für Chrom(VI)-Komplexe etabliert werden konnten. Hervorzuheben ist, daß es sich dabei um chelatisierende Liganden handelt, die die Synthese von *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexen ermöglichen.

*Darstellung von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichloromolybdän(VI) (78)*

Neben *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexen sind in Bezug auf die Anwendung als Polymerisationskatalysatoren ebenfalls entsprechende Molybdän(VI)-Komplexe von Interesse. Ihre Anwendungsmöglichkeiten wurden bereits zuvor besprochen.

Durch die in Abbildung 3.23 gezeigte Eintopfsynthese mit Natriummolybdat, Triethylamin, Trimethylchlorsilan und 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan (49) kann der sieben-gliedrigen Metallazyklus *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichloromolybdän(VI) (78) dargestellt werden. Damit stehen dieselben chelatisierenden Imidoligandsysteme sowohl für Chrom(VI)- als auch für Molybdän(VI)-Komplexe zur Verfügung, die Voraussetzung für vergleichende Katalyseexperimente.

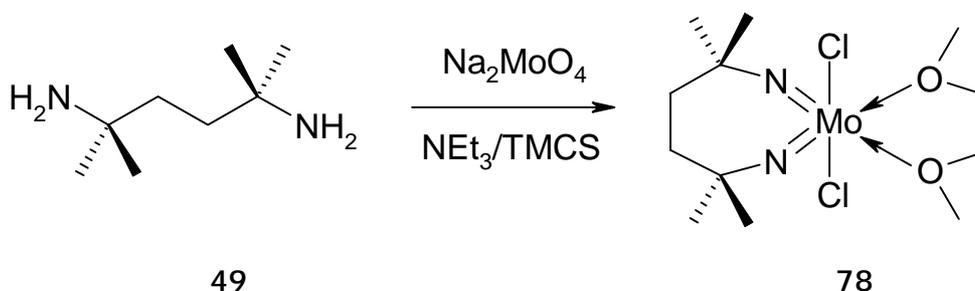


Abb. 3.23 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichloromolybdän(VI) (78) durch N-Si-Bindungsspaltung (Eintopfmethode).

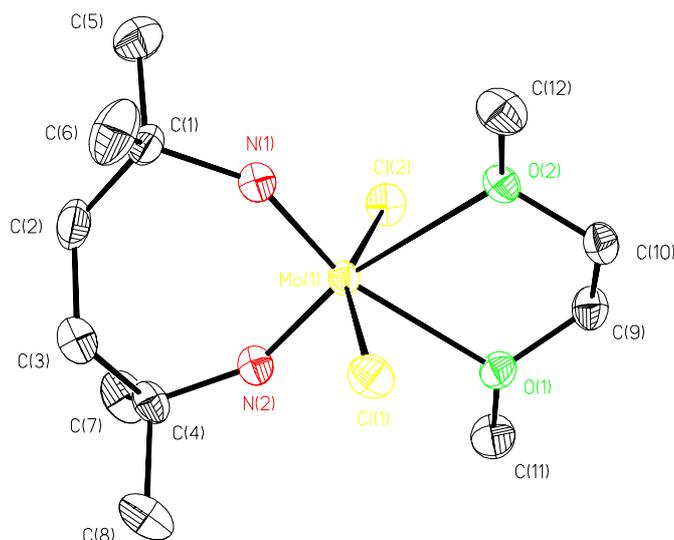


Abb. 3.24 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)-dichloromolybdän(VI) (**78**) im Kristall.

Die Molekülstruktur von **78** im Kristall zeigt ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Molybdän(VI)-Zentrum. Neben dem Diimidochelatligen und den zwei Chloroliganden ist ein DME Molekül an das Metall koordiniert. Der N-Mo-N-Imidobißwinkel ist mit $99.46(17)^\circ$ noch etwas kleiner als bei Komplex **76** ($102.83(17)^\circ$). Die Imidowinkel (Mo-N-C) betragen $149.8(3)^\circ$ und $147.9(3)^\circ$, damit sind die Imidoliganden viel stärker gewinkelt angeordnet, als es bei einzähnigen 6-Elektronen-Imidoliganden ($> 160^\circ$) der Fall ist. Der ebenfalls siebengliedrige Molybdän-Komplex **22**, dessen Ligandsystem sich vom TADDAMIN ableitet, weist nahezu identische Bindungswinkel und -längen auf.⁴⁴

3.1.3 Substitutionsreaktionen am Metallzentrum

In diesem Kapitel wird auf Substitutionsreaktionen am Metallzentrum eingegangen. Diese Reaktionen sind von besonderer Bedeutung, da Komplexe, die als Polymerisationskatalysatoren dienen sollen, abgesehen von ihren Imidoliganden möglichst auch organische Liganden besitzen sollten. Entsprechend substituierte Gruppe-6-Diimido-komplexe sind in der Ethylenpolymerisation deutlich aktiver als z. B. ihre chlor-substituierten Pendants.¹⁷

Um organische Einheiten an ein Metallzentrum zu koordinieren, werden meist (Diimido)-(dichloro)-Metallkomplexe mit einem Grignardreagenz umgesetzt.²⁸ Es sind auch Beispiele für die Umsetzung von trimethylsilyloxy-substituierten Diimidochrom(VI)-Komplexen mit Grignardreagenz bekannt.^{26b}

Ziel ist es, den Chrom(VI)-Komplex **76** und den analogen Molybdän(VI)-Komplex **78** in ihre entsprechenden metallorganischen Verbindungen zu überführen. Sie sollen als (Pro-)Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Darstellung von ansa-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) (79)

Aus *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (**76**) sollte zunächst die Dichloroverbindung hergestellt werden, um anschließend die Chloroliganden durch organische Liganden zu ersetzen.

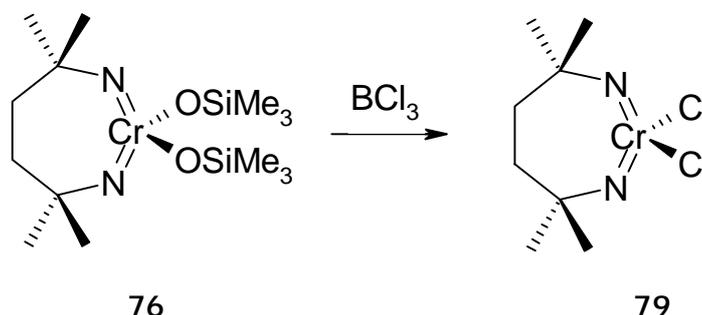


Abb. 3.25 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) (**79**).

Durch die in Abbildung 3.25 dargestellte Reaktion von **76** mit Bortrichlorid gelingt die Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) (**79**). Ebenso wie **76** läßt sich auch **79** durch Sublimation aufreinigen.

Darstellung von ansa-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (80)

Nach der erfolgreichen Synthese von **79** sollte nun geprüft werden, ob eine Substitution der Chloroliganden durch organische Einheiten möglich ist. Ein entsprechender Komplex

mit organischen Liganden wäre ein aussichtsreicher Prokatalysator für die Olefinpolymerisation.

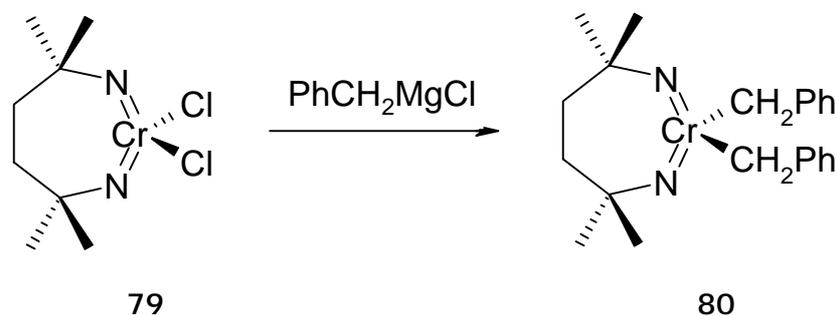


Abb. 3.26 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (80).

Die in Abbildung 3.26 gezeigte Umsetzung von 79 mit Benzylgrignardreagenz führt zu dem gewünschten Komplex, *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (80).¹⁰³ Durch 80 initiierte Polymerisationsreaktionen sind in Kapitel 3.2 zusammengestellt.

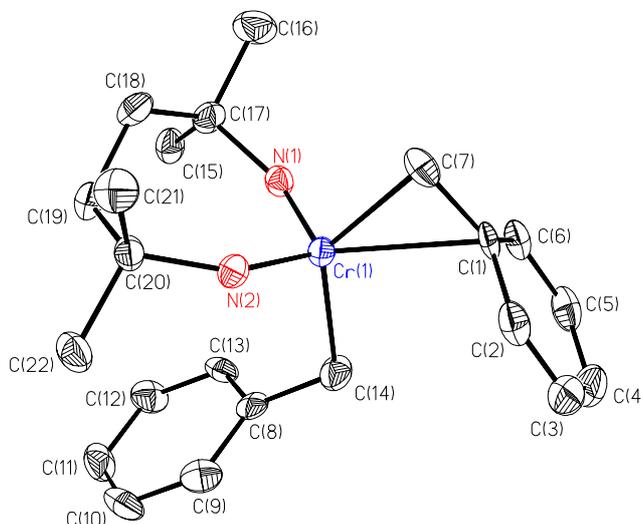


Abb. 3.27 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (80) im Kristall.

Abbildung 3.27 zeigt die Molekülstruktur von 80 im Kristall. Das Chromzentrum ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Durch die Ringspannung (7-gliedriger Chelatkomplex) sind die Bindungswinkel wie bei den zuvor besprochenen Komplexen 76 und 78 innerhalb des Chelatrings, verglichen mit unverhenkelten Komplexen (z. B. 4), klein.

Auffällig ist der unterschiedliche Bindungsmodus der beiden Benzyliganden. Während einer dieser Liganden η^1 -gebunden ist, ist der andere η^2 -koordiniert. In Lösung kann dieser Unterschied – auch bei tiefen Temperaturen ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) – nicht beobachtet werden, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen belegen. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß der Chelatring, ähnlich wie **76**, in Lösung eingeschränkt beweglich ist. Bei $+50\text{ }^\circ\text{C}$ wird ein einziges gemitteltes Signal bei 1.85 ppm für die vier Protonen der CH_2CH_2 -Einheit beobachtet. Das ist vereinbar mit einer im Zeitmittel C_{2v} -symmetrischen Struktur. Das Singulett zeigt Koaleszenz bei *ca.* $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ werden zwei getrennte Signale (2×2 Linien) bei 1.25 ppm und 2.35 ppm beobachtet. Folglich liegt ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem vor, das man für ein starres C_2 -symmetrisches Ligandgerüst erwartet. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion beträgt *ca.* 48 kJ/mol .

*Versuch zur Synthese von \textit{ansa} -(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)-di-(2-methyl-2-phenylpropyl)chrom(VI) (**81**)*

Vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlich organisch substituierten \textit{ansa} -(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)chrom(VI)-Komplexen könnten in Bezug auf die Polymerisationskatalyse aufschlußreiche Erkenntnisse liefern. Als weitere organische Einheit wird der sterisch anspruchsvolle „Neophylligand“ ($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$ -) gewählt.

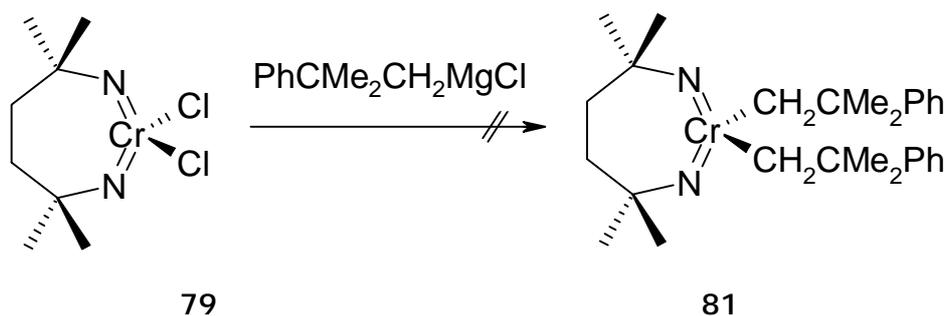
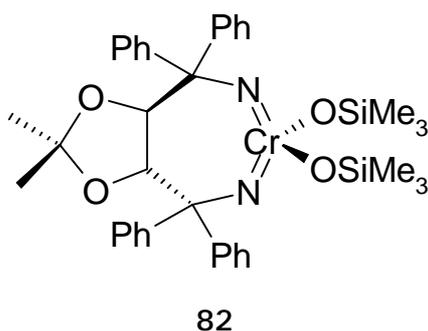


Abb. 3.28 Syntheseversuch zur Darstellung von \textit{ansa} -(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)-di-(2-methyl-2-phenylpropyl)chrom(VI) (**81**).

Die in Abbildung 3.28 dargestellte Reaktion von **79** mit „Neophyl“-Grignardreagenz führt zu einem uneinheitlichem Reaktionsprodukt, aus dem \textit{ansa} -(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)-di-(2-methyl-2-phenylpropyl)chrom(VI) (**81**) nicht isoliert werden kann.

Darstellung von ansa-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) (83)

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Diimidochrom(VI)-Chelatkomplexe **73**, **74**, **76**, **79** und **80** waren nicht die einzigen auf diesem aktuellen Gebiet. Etwa zeitgleich und unabhängig wurde, mit Hilfe der bereits in Kapitel 2.1.2 vorgestellten TADDAMIN-Ligandvorstufe **23**,⁴⁵ von Sundermeyer *et al.* der Chrom(VI)-Komplex **82** entwickelt.⁴³



Die Phenylsubstituenten des Ligandgerüsts schirmen das reduktionsempfindliche Chrom(VI)-Zentrum hinreichend ab. Die Verbindung wurde NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Polymerisationskatalytische Versuche mit Komplex **82** ergeben eine Aktivität von 4.1 g/(mmol·h·bar) Polyethylen nach Aktivierung mit MAO und 1.2 g/(mmol·h·bar) Polyethylen nach Aktivierung mit DEAC.⁴³ Diese Werte sind vergleichbar mit denen, die mit den entsprechenden *tert.*-Butylimidochrom(VI)-Komplexen erzielt werden.¹⁷ Die Polymerisation von Propylen kann mit **82** als Prokatalysator nicht initiiert werden.⁴³

Die Ketalgruppe „verklammert“ das Rückgrat dieser Vorstufe und verhindert die freie Drehbarkeit um die entsprechende C-C-Achse. Daher ist **82**, ebenso wie der analoge Molybdän(VI)-Komplex **22**, chiral. Um aus Komplex **82** einen vielversprechenderen (Pro-)Katalysator für die Polymerisation von Olefinen zu generieren, sollte dieser im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Sundermeyer in einen entsprechenden, mit organischen Liganden substituierten, Komplex überführt werden. Dazu wird aus **82** zunächst die entsprechende Dichloroverbindung hergestellt, um anschließend organische Liganden durch Umsetzung mit Grignardreagenz an das Metallzentrum zu koordinieren.

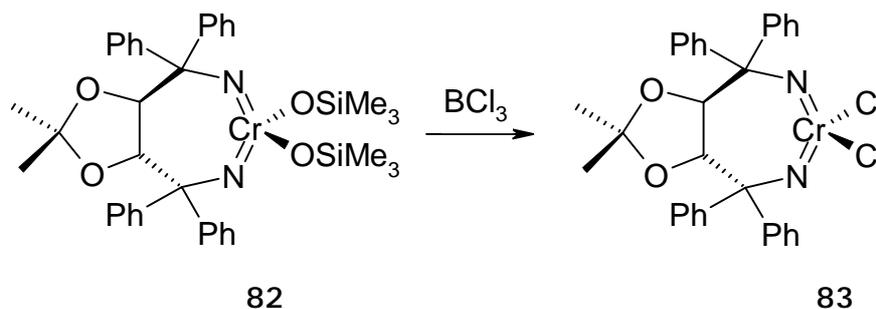


Abb. 3.29 Synthese von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) (**83**).

Die in Abbildung 3.29 gezeigte Reaktion mit Bortrichlorid zur Synthese von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) (**83**) stellt eine günstige Alternative zu einer von Sundermeyer *et al.* entwickelten sehr langsamen Umsetzung mit Methyltrichlorsilan im Überschuß dar.¹⁰⁴ Diese Reaktion führt zu geringeren Ausbeuten, da vermutlich aus überschüssigem Methyltrichlorsilan während der langen Reaktionszeiten hydrolytisch freigesetztes HCl die O-C-O-Bindungen des Liganden zerstört. Die Reaktion von **82** mit BCl_3 erzielt bessere Ausbeuten, da lediglich äquimolare Mengen des Chlorierungsreagenzes benötigt werden und die Reaktion rasch abläuft.

Versuche zur Synthese von ansa-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (**84**)

In Analogie zu den bisher synthetisierten metallorganischen Komplexen sollte auch bei **83** die Einführung von organischen Liganden durch Reaktion mit Grignardreagenz möglich sein. Die Aussicht, einen chiralen (Pro-)Katalysator zu erhalten, ist ein besonderer Anreiz zur Synthese eines derartigen Komplexes, da bei entsprechender katalytischer Aktivität chirale Polymere erhalten werden könnten.

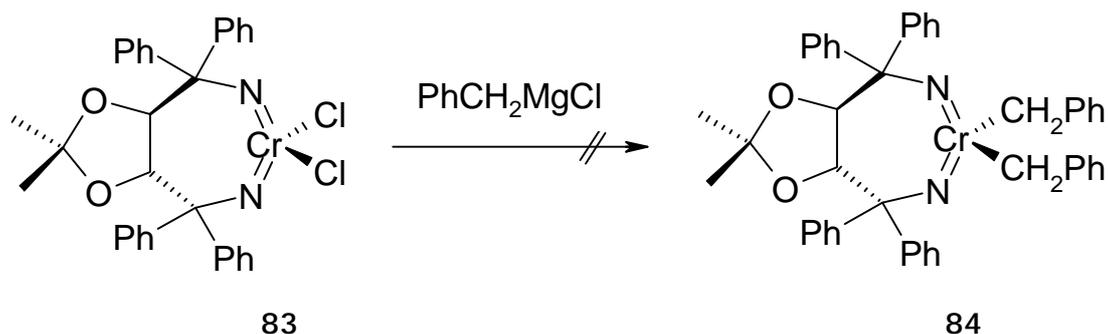


Abb. 3.30 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84).

Die in Abbildung 3.30 skizzierte Reaktion von 83 mit Benzylgrignardreagenz führt nicht zum gewünschten *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84). Es wird ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischen Anteilen erhalten. Dieser Reaktionsausgang ist unerwartet, da das Diimidoligandensystem dem des „unverklammerten“ Systems in Komplex 80 ähnelt. Dort ist es möglich, einen stabilen Komplex mit Benzylgruppen zu isolieren. Wahrscheinlich sind hier elektronische Einflüsse entscheidend für den Ausgang der Reaktion, denn sterisch ist das TADDAMIN-Ligandensystem aufgrund der Phenylreste anspruchsvoll genug.

Möglicherweise könnte die Synthese von 84 durch Verwendung weniger reaktiven Benzylzinkchlorids anstelle von Benzylmagnesiumchlorid gelingen.

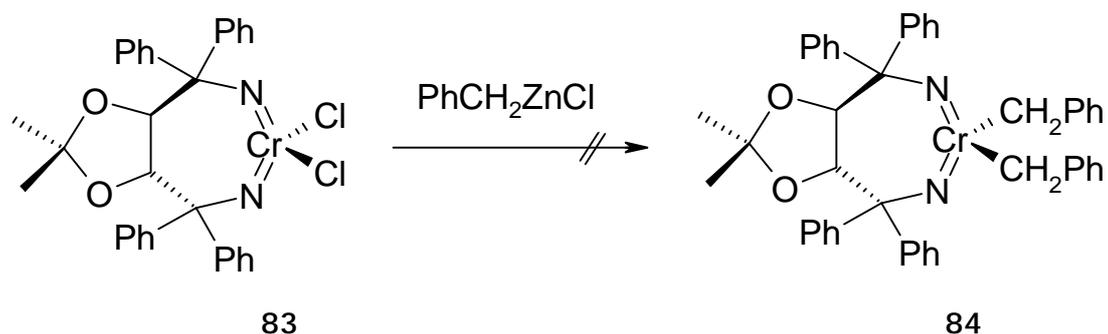


Abb. 3.31 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84).

Allerdings ist die Reaktivität des Benzylzinkchlorids so gering, daß anstelle von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84) das Edukt (83) zurückerhalten wird.

Als weitere Synthesemethode wird die Umsetzung von Trimethylsilyloxy-substituierten Diimidochrom(VI)-Verbindungen mit Grignardverbindungen getestet (gemäß Lit.^{26b}).

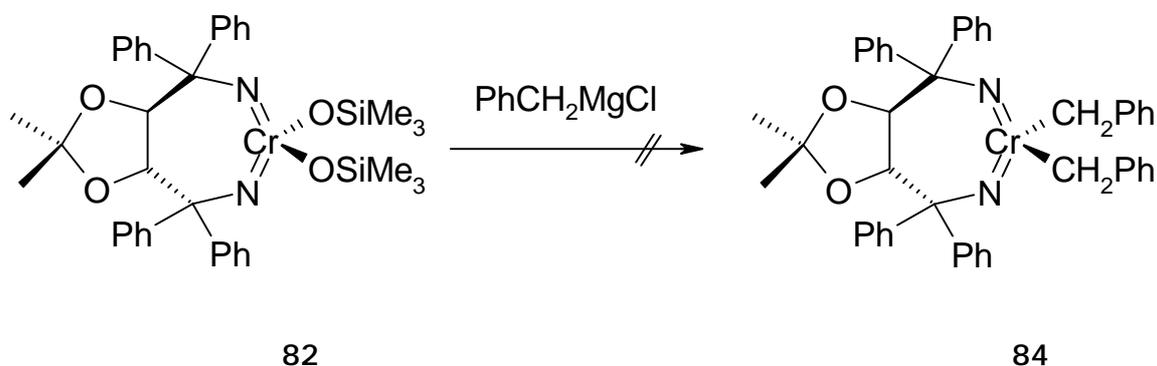


Abb. 3.32 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84).

Komplex **82** wird mit Benzylgrignardreagenz umgesetzt, bildet aber ähnlich wie die analoge Reaktion mit **83** (Abbildung 3.30) uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischen Anteilen. Die analoge, in Abbildung 3.33 gezeigte Umsetzung von **82** mit Benzylzinkchlorid findet nicht statt.

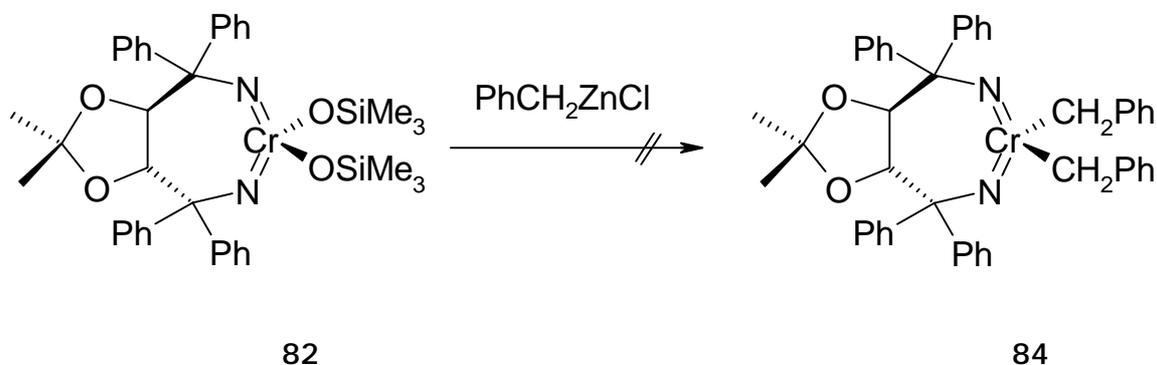


Abb. 3.33 Syntheseversuch zur Darstellung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84).

Es zeigt sich also, daß die Umsetzungen von **82** und **83** mit Benzylmagnesiumchlorid sowie mit Benzylzinkchlorid nicht zur Darstellung eines entsprechenden Benzylchrom(VI)-Komplexes geeignet sind. Die magnesiumorganische Verbindung reduziert jeweils das Chrom(VI)-Zentrum, während die zinkorganische Verbindung zu unreaktiv ist und daher keine Umsetzung stattfindet.

Darstellung von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI) (85)

Für vergleichende Katalyseuntersuchungen mit dem Chrom(VI)-Komplex (80) sollte nun das zu 78 organisch substituierte Pendant synthetisiert werden. Dazu wurde, wie für den analogen Chrom(VI)-Komplex, der Benzyliligand ausgewählt.

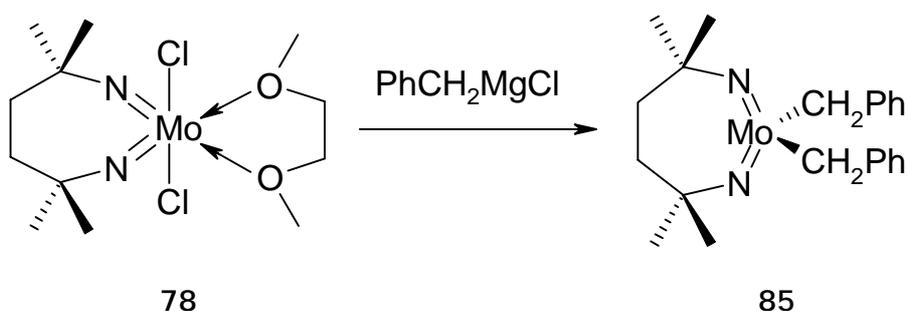


Abb. 3.34 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI) (85).

Durch die in Abbildung 3.34 dargestellte Reaktion von 78 mit Benzylgrignardreagenz erhält man *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI) (85). Für diesen Komplex konnte ebenfalls die Molekülstruktur im Kristall bestimmt werden (Abbildung 3.35).

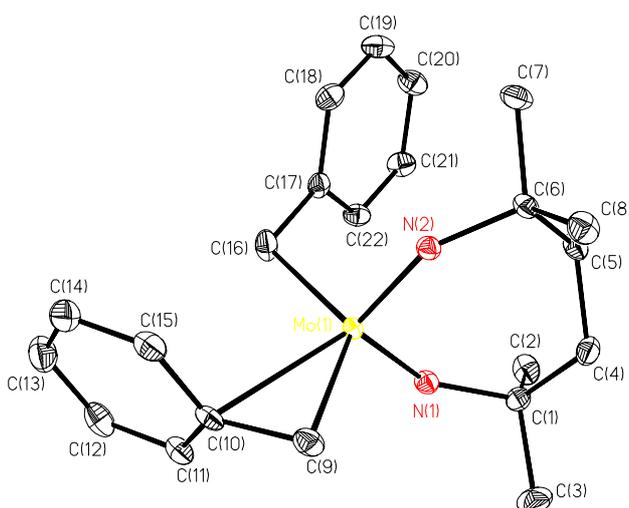


Abb. 3.35 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI) (85) im Kristall.

Im Gegensatz zu **78** ist **85** nicht pseudo oktaedrisch koordiniert, die Abwesenheit von DME ergibt einen vierfach koordinierten Komplex. Die Bindungswinkel und -längen im Chelatring sind ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Chrom(VI)- und Molybdän(VI)-Komplexen **76**, **78**, und **80**. Ebenso wie im analogen Chrom(VI)-Komplex **80** ist auch hier ein Benzyl ligand η^1 - und der andere η^2 -koordiniert. Dieser Unterschied wird in Lösung nicht beobachtet, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen.

Mit Komplex **80** steht eine aussichtsreiche Verbindung als (Pro-)Katalysator für die Olefinpolymerisation zur Verfügung. Entsprechende Untersuchungen sind im folgenden Kapitel beschrieben. Ferner wurde mit dem zu **80** analogen Molybdän(VI)-Komplex (**85**) eine Verbindung entwickelt, die ebenfalls als Polymerisationskatalysator in Frage kommt. Sie sollte als Vergleichssubstanz wertvolle Hinweise zum Polymerisationsmechanismus liefern. Aufgrund der hohen Stabilität der Oxidationsstufe 6 des Molybdäns könnte im Falle einer erfolgreichen Polymerisationskatalyse eine Initiierung durch Reduktion des Metallzentrums ausgeschlossen werden.

3.2 Polymerisationsexperimente mit Gruppe-6-Komplexen

Um die Abhängigkeit der Katalyseeigenschaften vom Imidobißwinkel untersuchen zu können, wird neben dem gespannten Chromchelate-Komplex **80** auch der unverhenkelte literaturbekannte Komplex **5**²⁸ in die Untersuchungen mit einbezogen. Hauptaugenmerk gilt der Polymerisation von Ethylen sowie der polaren Monomere MMA, AN und VA und Copolymerisationen. Alle Polymerisationsergebnisse wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Fink erzielt.^{105, 106} Die Katalysatorsysteme für die Untersuchungen wurden vom Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

3.2.1 Ethylenpolymerisation

Für Verbindung **5** ist bereits bekannt, daß sie nach Aktivierung Ethylenpolymerisationsaktivität besitzt.^{17, 28} Dieses Ergebnis kann anhand der durchgeführten Experimente bestätigt werden. Die Aktivierung erfolgt durch die Zugabe von Tri-*iso*-butyl-aluminium im Verhältnis 100:1 zum Komplex. Ferner wird eine äquimolare Menge von Tritylborat ($[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) zugesetzt. Die Konzentration von **5** beträgt $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Bei einem Ethylen-Druck von 4 bar wird in den Lösemitteln Toluol oder Methylenchlorid bei konstant 30 °C lineares Polyethylen erhalten. Nach einer Stunde Polymerisationsdauer errechnet sich die Aktivität zu 19,5 g/(mmol·h·bar) für **5**.

Unter identischen Bedingungen wird für Komplex **80** nach vier Stunden Polymerisationsdauer ein Aktivitätswert von 47,3 g/(mmol·h·bar) ermittelt. Dieser Wert ist nahezu 2,5-fach höher als der für **5**. Es zeigt sich, daß der Imidobißwinkel signifikanten Einfluß auf das Polymerisationsergebnis hat. Durch die gespannte Geometrie in **80** ändern sich die sterischen Verhältnisse in Vergleich zu **5**. Es ist anzunehmen, daß sich ebenfalls die elektronische Situation ändert. Sowohl sterische als auch elektronische Faktoren beeinflussen in *ansa*-Metallocenen in Abhängigkeit des Bißwinkels ihre Reaktivität, wie Grenzorbital-Untersuchungen zeigen.¹⁰⁷ Für entsprechende Chromsysteme liegen bisher keine Berechnungen vor.

3.2.2 MMA-Polymerisation

Es sollte getestet werden, ob unter ähnlichen Bedingungen auch die Polymerisation von MMA gelingen würde. Es stellt sich jedoch heraus, daß die durch Methylaluminoxan und Tritylborat aktivierten Chrom(VI)-Komplexe **5** und **80** für MMA polymerisationsinaktiv sind.

Die Ergebnisse von T. Yamamoto *et al.* belegen bei Dialkylbis(2,2'-bipyridin)eisen(II) Acrylnitrilpolymerisationsaktivität ohne Aktivierung.¹⁰⁸ Aufgrund dieser Erkenntnis wurde MMA mit den Metallkomplexen ohne jegliche Voraktivierung umgesetzt. Diese Methode erweist sich als erfolgreich, wie im folgenden genauer ausgeführt wird.

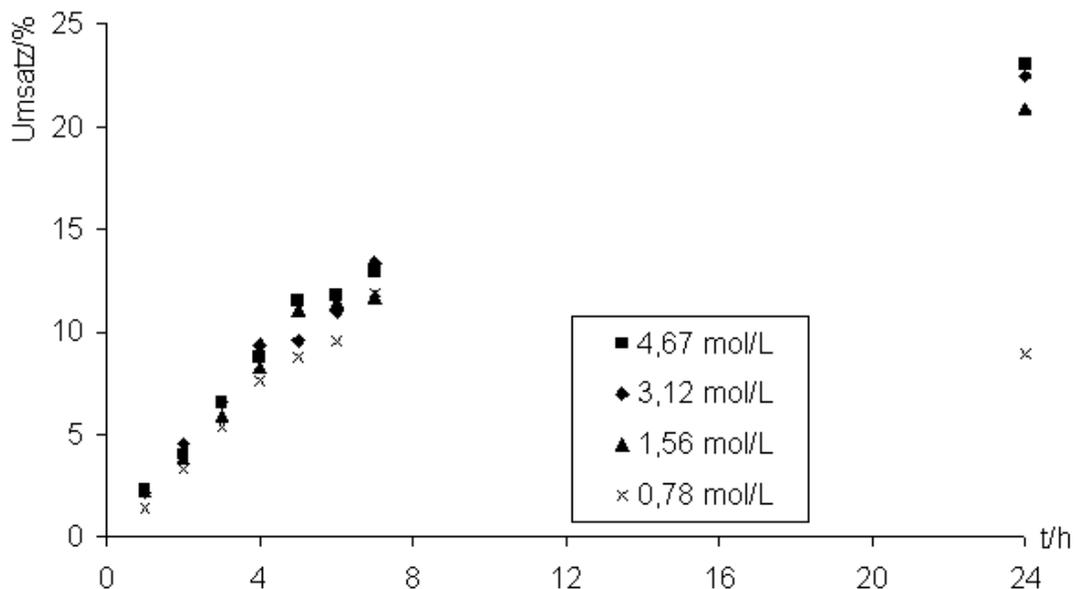


Abb. 3.36 Umsatz-Zeit-Diagramme der MMA-Polymerisation mit **80** (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, LM: Toluol).

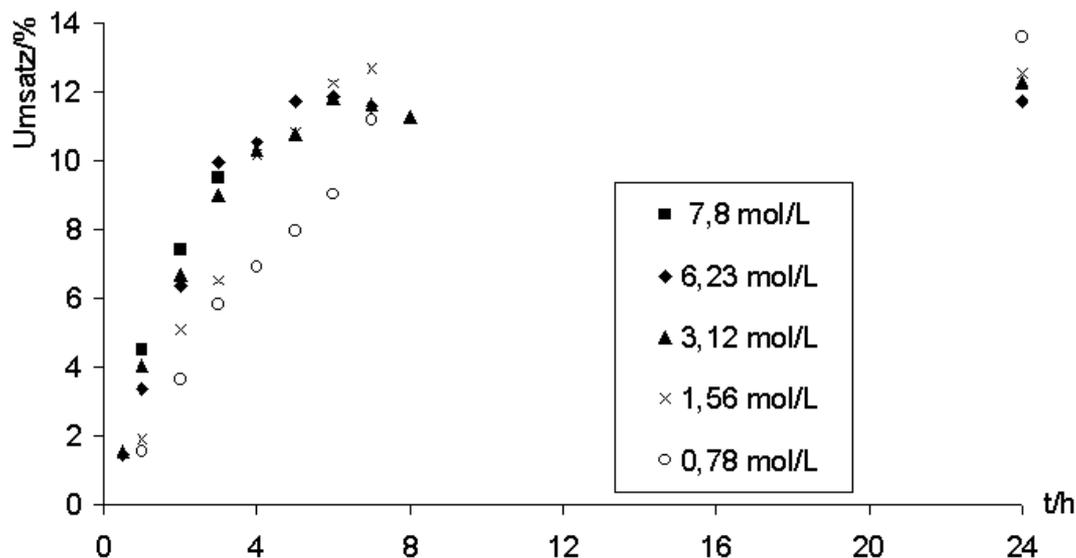


Abb. 3.37 Umsatz-Zeit-Diagramme der MMA-Polymerisation mit 5 (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, LM: Toluol).

Die Abbildungen 3.36 und 3.37 zeigen den MMA-Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene MMA-Anfangskonzentrationen der Chrom(VI)-Komplexe 80 und 5. Der höhere Umsatz für 80 (ca. 23 %) nach 24 Stunden im Vergleich zu 5 (ca. 14 %) ist auf die größere Lebensdauer von 80 zurückzuführen, dieser besitzt, anders als 5, auch nach mehr als acht Stunden Polymerisationsdauer noch Aktivität. Der Molybdän(VI)-Komplex 85 zeigt ebenfalls MMA-Polymerisationsaktivität, sie ist jedoch im Vergleich zu den Chromsystemen deutlich vermindert, und man erhält Umsätze von 3 % (nach sechs Stunden).

Es gilt nun festzustellen, ob die gespannte Geometrie Einfluß auf die Mikrostruktur, d. h. die Taktizität des Polymers hat. Dazu werden die Carbonylfunktionen sowie die Methylgruppen des Polymers ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund von Pentaden- bzw. Triadenhäufigkeit (je nach Auflösung) lassen sich so z. B. die syndiotaktischen Anteile ermitteln.

Untersuchte Gruppe	¹³ C-NMR-Resultate
Carbonyl	rrrr
	42 ¹
	44 ²
	48 ³
Methyl	rr
	72 ¹
	72 ²
	71 ³

Tab 3.1 Pentaden- und Triadenhäufigkeitsverteilung von Polymethylmethacrylat, erhalten aus einem ¹³C-NMR-Spektrum bei 75,5 MHz in 1,1,2,2-Tetrachlorethand₂/Trichlorbenzol hergestellt mit den angegebenen Katalysatoren: ¹ 5, ² 80, ³ 85.

Die Häufigkeit der rr-Triaden und der rrrr-Pentaden zeigt die Bildung von PMMA mit syndiotaktischen Bereichen an. Allerdings sind in Abhängigkeit von den eingesetzten Katalysatoren hier keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Eine Variation der Anfangskonzentration von MMA führt zu wenig veränderten Ergebnissen. Bemerkenswert ist hingegen der Einfluß der Temperatur auf die Mikrostruktur des Polymers.

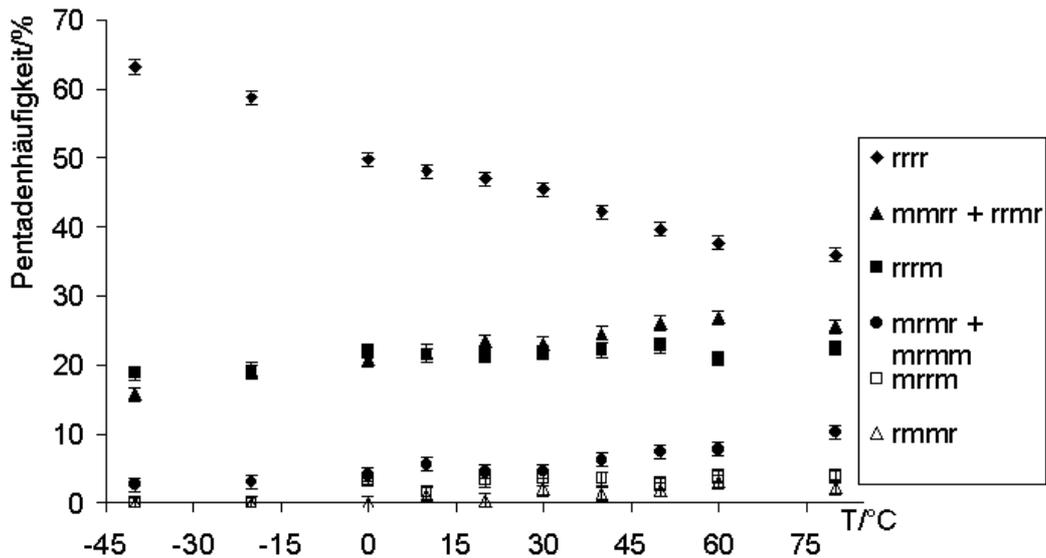


Abb. 3.38 Temperaturabhängigkeit der Pentadenhäufigkeit der MMA-Polymerisation mit 80 (Bedingungen: $[Kat.] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[MMA]_0 = 3.12$ mol/L, Polymerisationszeit: 6 h LM: Toluol).

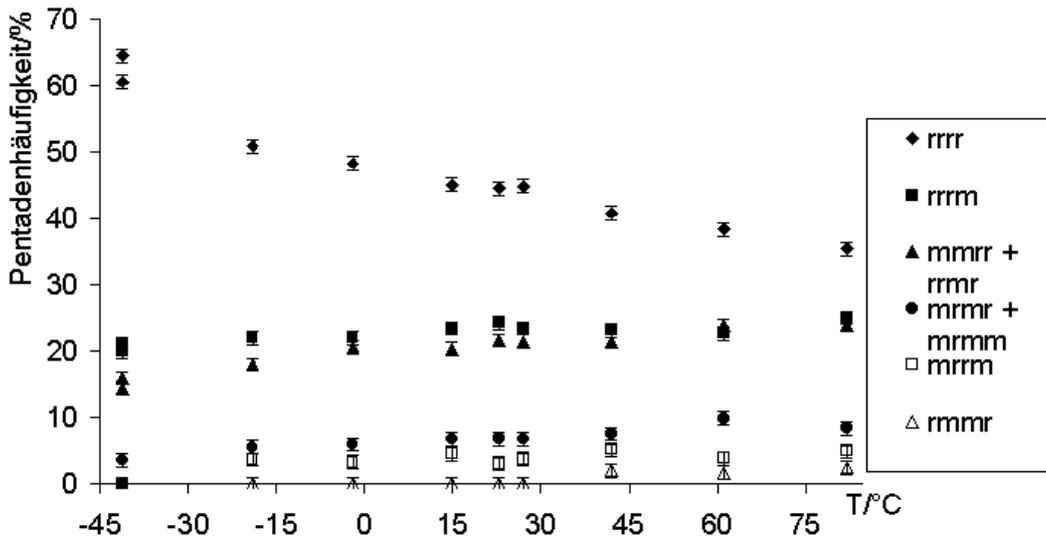


Abb. 3.39 Temperaturabhängigkeit der Pentadenhäufigkeit der MMA-Polymerisation mit 5 (Bedingungen: $[Kat.] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[MMA]_0 = 3.12$ mol/L, Polymerisationszeit: 6 h LM: Toluol).

Die Abbildungen 3.38 und 3.39 veranschaulichen den Rückgang des rrrr-Anteils von über 60 % bei -45 °C auf 40 % bei 75 °C. Die beiden Chromkatalysatorsysteme verhalten sich auch hier ähnlich.

In weiteren Untersuchungen werden die Molekulargewichte der Polymere bestimmt. Für 80 erhält man mit 148.000 – 168.000 g/mol recht hohe Werte, und der Polydispersitäts-

index (M_w/M_n) ist mit 1.5 in einem Bereich, der für single-site-Katalysatoren üblich ist. Für 5 erhält man mit 195.000 – 220.000 g/mol noch etwas höhere Molekulargewichte bei einem etwas höheren Polydispersitätsindex von 1.6. Deutlich abweichend sind die Ergebnisse für den Molybdän(VI)-Komplex 85. Die Molekulargewichte erreichen Werte von 101.000 – 162.000 g/mol bei hohen Werten für den Polydispersitätsindex (3.0 – 4.9).

Ein weiterer bedeutsamer Aspekt, insbesondere im Hinblick auf die Katalysatorstabilität, ist die Betrachtung der Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur.

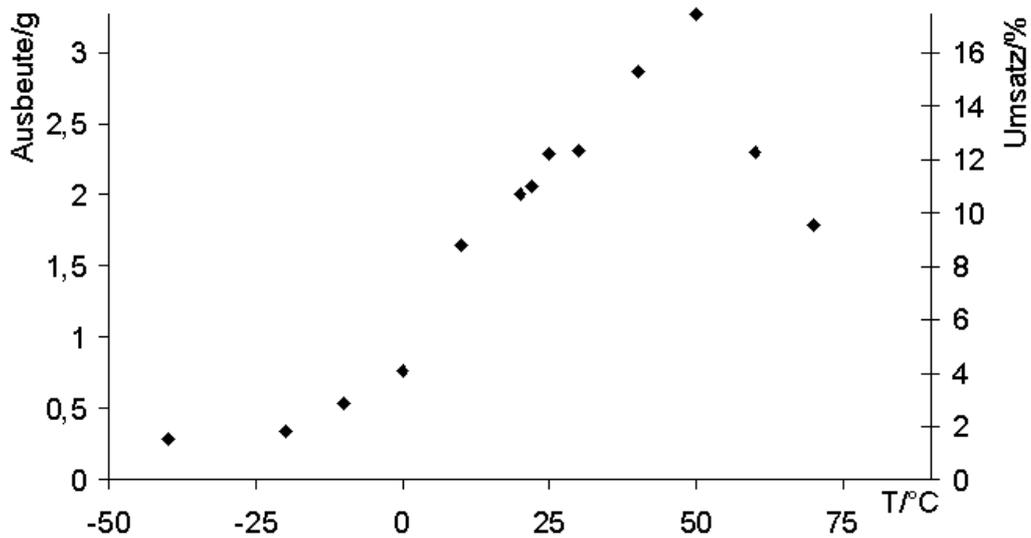


Abb. 3.40 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der MMA-Polymerisation mit 80 (Bedingungen: $[Kat.] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[MMA]_0 = 3.12$ mol/L, Polymerisationszeit: 6 h LM: Toluol).

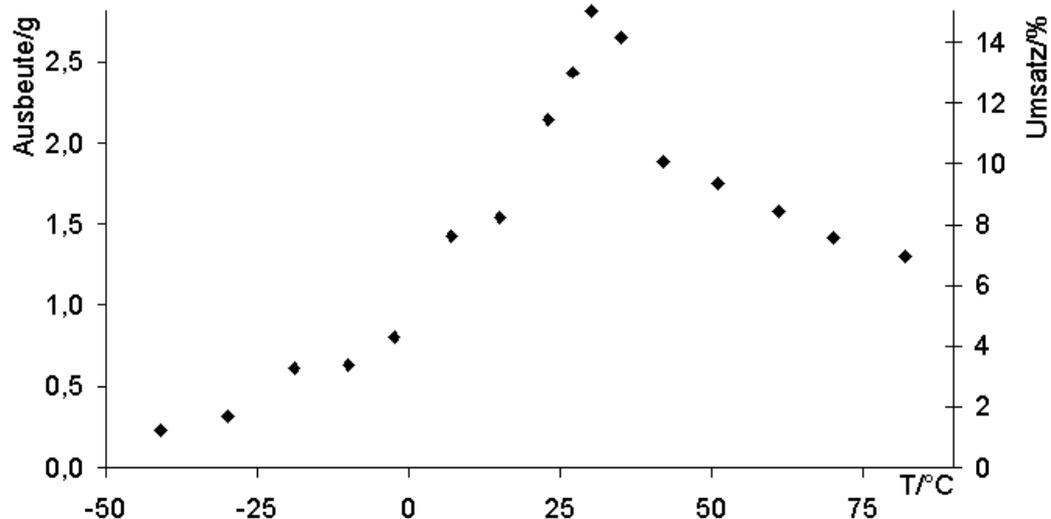


Abb. 3.41 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der MMA-Polymerisation mit 5 (Bedingungen: $[\text{Kat.}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{MMA}]_0 = 3.12 \text{ mol/L}$, Polymerisationszeit: 6 h LM: Toluol).

Die Abbildungen 3.40 und 3.41 zeigen die größere Temperaturstabilität von 80 gegenüber 5. Während 5 bei 30 °C den maximalen Umsatz erreicht, ist dies im Fall von 80 erst bei 50 °C gegeben. Daraus kann man schließen, mit 80 einen Katalysator zur Verfügung zu haben, der auch bei größeren temporären oder lokalen Schwankungen der Temperatur, gerade in der Induktionsphase, äußerst robust ist.

Das Konzept, mit einem vergleichsweise wenig lewis-aciden Katalysator MMA polymerisieren zu können, ist aufgegangen. Überraschend erscheint die Tatsache, daß eine Voraktivierung der Metallkomplexe eine Polymerisation verhindert. Die Polymerisation gelingt hingegen mit guten Umsätzen und zu hochmolekularen Produkten ohne Voraktivierung der Komplexe.

3.2.3 AN-Polymerisation

Die im letzten Kapitel festgestellten Beobachtungen gelten auch für Acrylnitril. Die Polymerisation findet ausschließlich ohne eine vorherige Aktivierung der Metallkomplexe statt.

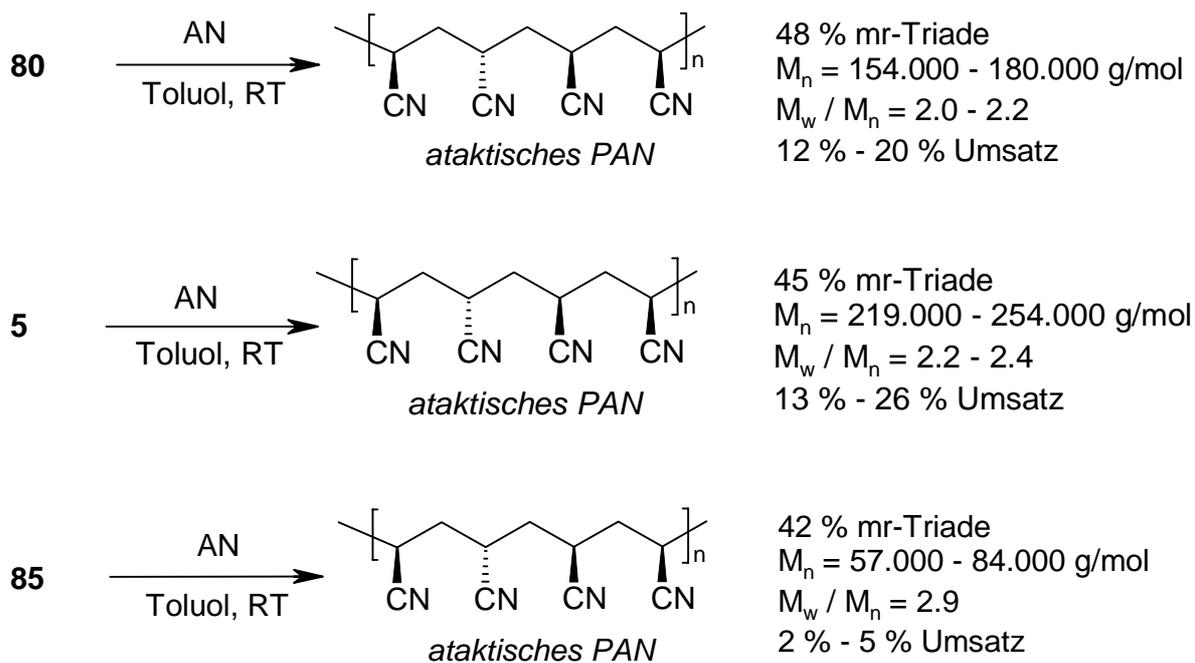


Abb. 3.42 Ergebnisse der AN-Polymerisation (Bedingungen: $[\text{Kat.}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{AN}] = 5 \text{ mol/L}$, Polymerisationszeit = 1h - 6 h).

Abbildung 3.42 faßt einige Ergebnisse der Acrylnitrilpolymerisation zusammen. Es zeigt sich daß die beiden Chrom(VI)-Komplexe 5 und 80 hochmolekulares Polymer hervorbringen, bei Polydispersitätsindizes von *ca.* 2.2. Der Molybdän(VI)-Komplex 85 erzeugt bei niedrigen Umsätzen nur Molekulargewichte zwischen 57.000 und 84.000 g/mol. Zur Aufklärung der Mikrostruktur der Polymere wurden mittels ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchungen die Triadenhäufigkeiten für Cyano- und Methingruppen ermittelt.

Untersuchte Gruppe	¹³ C-NMR-Resultate		
	mm	mr	rr
Cyano	31 ¹	45 ¹	24 ¹
	25 ²	48 ²	27 ²
	25 ³	42 ³	30 ³
Methin	27 ¹	53 ¹	20 ¹
	27 ²	52 ²	21 ²
	26 ³	51 ³	23 ³

Tab. 3.2 Triadenhäufigkeitsverteilung von Polyacrylnitril erhalten aus ¹³C-NMR-Spektren (75,5 MHz, in DMSO-d₆) hergestellt mit den angegebenen Katalysatoren: ¹ 5, ² 80, ³ 85.

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.2 zeigen die ataktische Natur des gebildeten Polyacrylnitrils, unabhängig von der eingesetzten Katalysatorspezies.

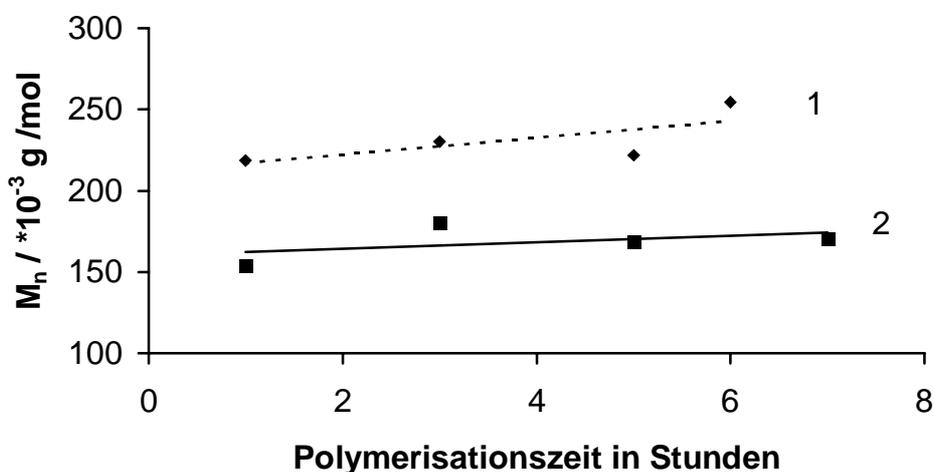


Abb. 3.43 Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, Kat.: ¹ 5, ² 80 (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, [AN] = 5 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, LM = Toluol)

Abbildung 3.43 illustriert die kleineren Molekulargewichte, die mit dem Chelatkomplex 80 gegenüber 5 erzielt werden. Der Einfluß der Polymerisationsdauer auf die Molekulargewichte ist in beiden Fällen eher gering.

Katalysator	Reaktionszeit h	M_n * 10 ³ g / mol	M_w * 10 ³ g / mol	$D = M_w/M_n$
3	1	219	475	2.17
	3	230	519	2.26
	5	222	532	2.40
	6	254	587	2.31
51	1	154	308	2.00
	3	180	378	2.10
	5	169	371	2.20
	7	171	383	2.24

Tab. 3.3 Molmassen und deren Verteilungen von PAN (Bedingungen: [Kat.] = 2*10⁻⁴ mol/L, [AN] = 5 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, LM = Toluol).

In Tabelle 3.3 sind die Daten, die Abbildung 3.43 zugrunde liegen, aufgestellt. Sie enthält zudem Angaben über die Polydispersitätsindizes D. Sie liegen mit 2.0 – 2.3 nahe an den Werten, die durch Metallocen-Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation erreicht werden.

Aus den bestimmten Molmassen und den Polymerausbeuten läßt sich gemäß Gleichung (I) die Effektivität berechnen.

$$\text{Effektivität} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{\overline{M}_{n,\text{exp.}} \cdot n(\text{Katalysator})} \quad (\text{I})$$

m_{Polymer} = Auswaage Polymer in g

$\overline{M}_{n,\text{exp.}}$ = Experimentell ermittelte mittlere Molmasse in g/mol

$n(\text{Katalysator})$ = Katalysatorstoffmenge in mol

Die Effektivität bezeichnet die pro Katalysatormolekül gebildeten Polymerketten. Hier sind drei Grenzfälle zu diskutieren. Eine Effektivität von eins bedeutet, daß pro Katalysatormolekül eine Polymerkette gestartet wird. Ein kleinerer Wert als eins besagt, daß nur ein geringer Teil des Katalysators polymerisationsaktiv ist. Die Werte, die größer als eins sind, kennzeichnen eine Übertragungsreaktion auf das Monomer. Dieser Wert

mit Hundert multipliziert spiegelt den Anteil der Zentren, die polymerisationsaktiv sind, in Prozent wider.

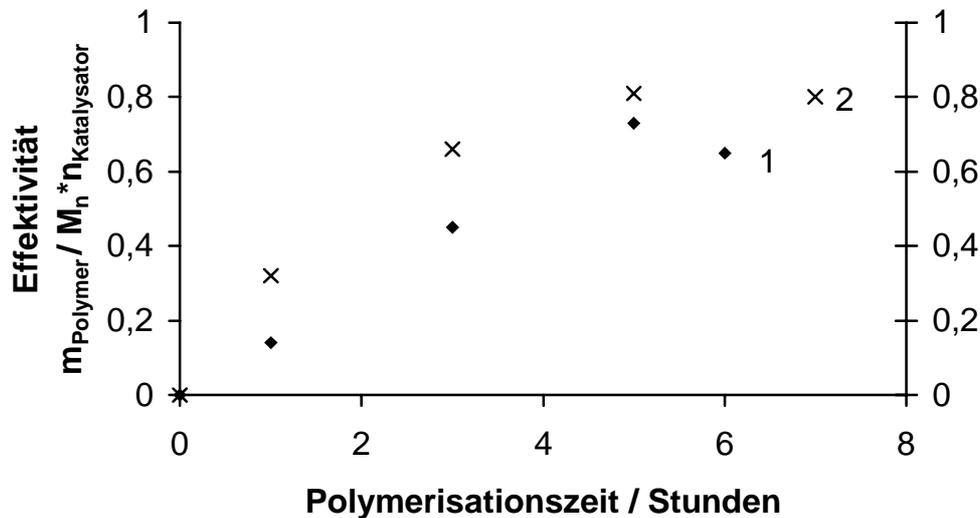


Abb. 3.44 Effektivität in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, Kat.: ¹ 5, ² 80 (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, [AN] = 5 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, LM = Toluol).

Die Untersuchung zur Effektivität (Abbildung 3.44) zeigt, daß am Anfang nur ein Bruchteil (ca. 10 - 30 %) der eingesetzten Katalysatormenge aktiv ist. Mit zunehmender Polymerisationszeit wird offensichtlich vermehrt aktive Spezies gebildet. Nach einem Zeitraum von vier bis fünf Stunden ist das Maximum der Effektivität bei 0,7 – 0,8 erreicht. Vermutlich wird aus den eingesetzten Komplexen erst nach und nach der aktive Katalysator gebildet. Die Natur dieses Folgeprodukts bzw. der Folgeprodukte kann durch diese Untersuchungen jedoch nicht aufgeklärt werden.

Durch weiterführende Untersuchungen ist es möglich, die Reaktionsordnung der Polymerisation zu bestimmen. Für die Chrom(VI)-Komplexe ergibt sich dabei ein Wert von 0.6. Es liegt also eine gebrochene Reaktionsordnung vor. Damit ist der Schluß erlaubt, von einer zusammengesetzten Reaktion auszugehen, infolgedessen sich die katalytisch aktive Spezies mit der Zeit bildet.

3.2.4 VA-Polymerisation

Wie in den vorherigen Kapiteln für die Monomere MMA und AN bereits erörtert wurde, so gelingt auch die VA-Polymerisation ausschließlich ohne Voraktivierung der Metallkomplexe.

Die Ergebnisse sind für alle untersuchten Metallkomplexe (5, 80, 85) sehr ähnlich. Bei einer Katalysatorkonzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L und einer Polymerisationszeit von 24 Stunden wurden Umsätze zwischen 5 und 6 % erzielt. Die bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführten Experimente brachten in allen Fällen ataktisches Polymer hervor.

Nach der erfolgreichen Polymerisation von MMA, AN und VA mit den Diimidokatalysatoren der 6. Gruppen soll nun untersucht werden, ob die Copolymerisation von MMA und AN möglich ist. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

3.2.5 Copolymerisation von MMA und AN

Die Polymerisationsaktivität der Diimidochrom(VI)-Komplexe für Methylmethacrylat und Acrylnitril lassen es sinnvoll erscheinen, auch die Copolymerisation der beiden Monomere zu untersuchen. Durch Copolymerisation kann man das Eigenschaftsprofil von Polymeren verändern und erweitern. Zu den Eigenschaftsprofilen von Polymeren zählen unter anderem der Schmelzpunkt, die Elastizität, die Härte, die Stabilität gegenüber Säuren, Basen oder aggressiven Lösemitteln, die Färbbarkeit, die Haftbarkeit auf Oberflächen oder auch die Permeabilität. Copolymere aus Acrylnitril und Methylmethacrylat werden technisch durch radikalische Verfahren hergestellt. Durch metallvermittelte Copolymerisation könnte möglicherweise auf die Eigenschaften der Copolymere Einfluß genommen werden. Es ist daher als großer Erfolg zu werten, daß mit Diimidochrom(V)-Komplexen erstmals die metallkatalysierte Copolymerisation von Methylmethacrylat mit Acrylnitril gelingt.¹⁰⁵

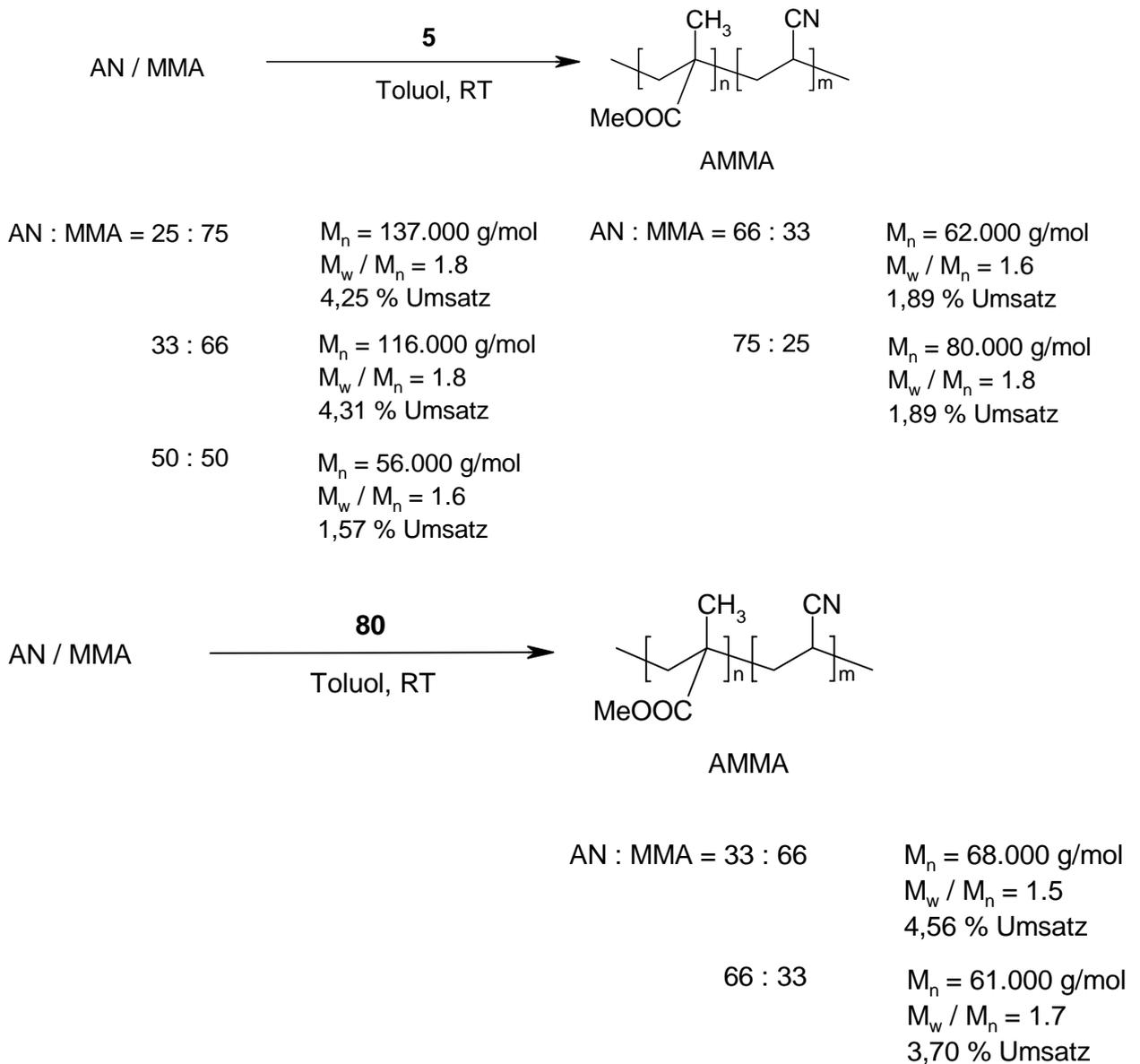


Abb. 3.45 Ergebnisse der Copolymerisation von MMA und AN (Bedingungen: [Kat.] = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, AN : MMA = Gehalt in %, 100 % AN = 4 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, Polymerisationszeit = 5 h, LM = Toluol)

Abbildung 3.45 zeigt einige Trends der Copolymerisation von MMA und AN mit den Katalysatoren 5 und 80. Es ist deutlich erkennbar, daß die Umsätze mit steigendem Acrylnitrilanteil abnehmen.

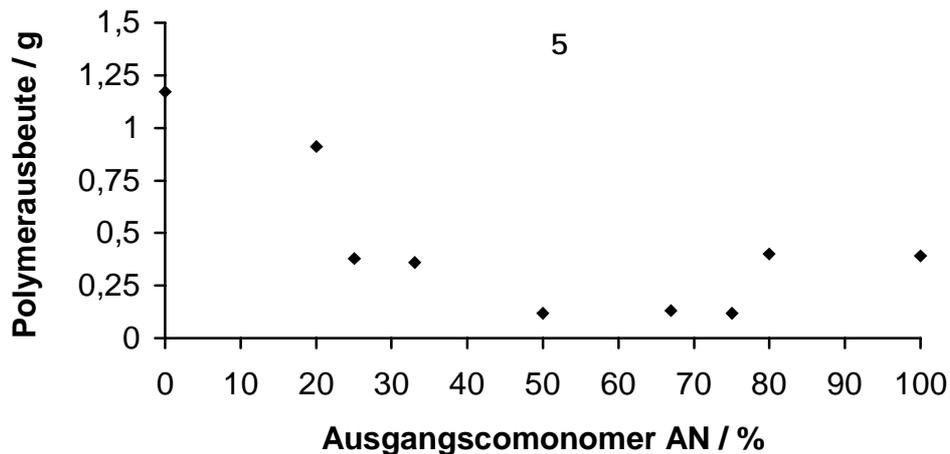


Abb. 3.46 Abhängigkeit der Polymerausbeute vom Comonomergehalt Acrylnitril (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, 100 % AN = 4 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, Polymerisationsdauer = 5 h, LM = Toluol).

In Abbildung 3.46 ist die Polymerausbeute in Abhängigkeit vom Comonomergehalt AN dargestellt. Für die reine MMA-Polymerisation liegt der Wert höher als für die Copolymere (siehe Ordinatenachse). Mit Zunahme des Comonomeren Acrylnitril reduziert sich die Polymerausbeute, bis bei 50 % Acrylnitril das Minimum der Polymerausbeute erreicht ist. Danach nimmt sie wieder etwas zu. Beide Monomere stehen in Konkurrenz zu dem Katalysator, das Monomer Methylmethacrylat wird dabei vom Acrylnitril verdrängt. Bei 50 % ist der Katalysator offensichtlich vollständig mit dem Monomer Acrylnitril belegt. Es kommt nun zur Homopolymerisation von Acrylnitril, die langsamer verläuft.

Ergänzend hierzu wurden die Molmassen der Copolymere durch GPC-Untersuchungen bestimmt. Für vereinzelte Copolymerproben wurde eine Bimodalität festgestellt. Als Bimodalität bezeichnet man das Vorliegen zweier verschiedener mittlerer Molmassen in einem Polymer. In Abbildung 3.47 sind die Flächenverhältnisse der beiden Peaks aus diesen Messungen schematisch gezeichnet.

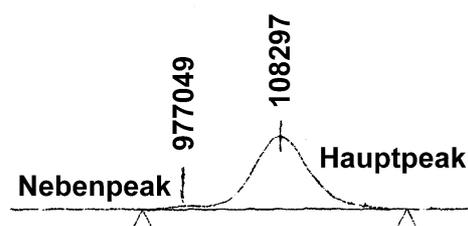


Abb. 3.47 Schematisches Chromatogramm einer AMMA-Probe.

Zwischen den beiden Dreiecken wurde extrapoliert. Der Hauptpeak gehört zum Copolymer, während der Nebenpeak wahrscheinlich durch einen geringen Anteil von Acrylnitril-Homopolymer gebildet wird. Die GPC-Untersuchung ergab für die Molmassen der Copolymere Werte im Bereich von 56.000 bis 137.000 g/mol (Abbildung 3.48). Die aufgetragenen Molmassen M_n entsprechen dem Hauptpeak. Diese durchlaufen ein Minimum bei einer Ausgangsmonomerzusammensetzung von 50 % Acrylnitril bzw. Methylmethacrylat.

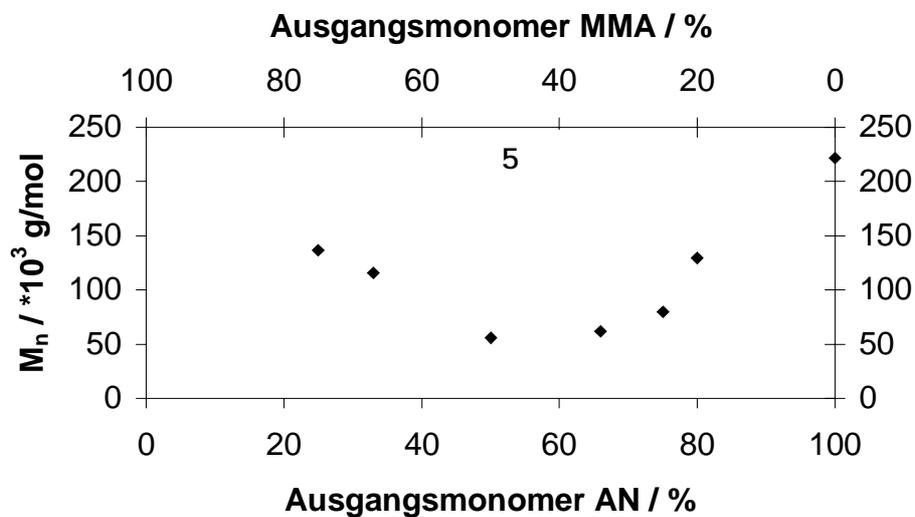


Abb. 3.48 Abhängigkeit der Molmassen des Copolymeren von der Ausgangszusammensetzung (Bedingungen: $[\text{Kat.}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, Polymerisationstemperatur = RT, Polymerisationszeit = 5 h, 100 % AN = 4 mol/L, LM = Toluol).

In Tabelle 3.4 sind die Molmassen und Molmassenverteilungsbreiten bei verschiedenen Ausgangsmonomerzusammensetzungen aufgeführt. Bei Acrylnitrilanteilen von 50 % und mehr kommt es zur Ausbildung der schon zuvor genannten Bimodalität.

Ausgangsmonomer Acrylnitrilgehalt [%]	M_n * 10^3 g / mol	M_w * 10^3 g / mol	$D = M_w / M_n$	Bemerkung
0	220	356	1,60	
25	137	246	1,80	
33	116	204	1,77	
50	56	89 1061		bimodal
66	62	99 917		bimodal
75	80	144 977	1,77	bimodal
100	222	532	2,40	

Tab. 3.4 Molmassen und Verteilungen beim Copolymer AMMA (Bedingungen: Kat. = $(t\text{BuN})_2\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, $[\text{Kat.}] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, 100 % AN = 4 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, Polymerisationsdauer = 5 h, LM: Toluol).

Zur Klärung des Nebenpeaks im Chromatogramm wurden Löslichkeitsversuche mit den Copolymeren AMMA und den Homopolymeren PAN und PMMA in Chloroform durchgeführt. PMMA und AMMA sind vollständig löslich, bei Copolymeren mit höherem Acrylnitrilgehalt wurde jedoch eine geringe Niederschlagsbildung beobachtet. Das Homopolymer PAN kann in Chloroform nicht aufgelöst werden. Es ist also davon auszugehen, daß der Nebenpeak im Chromatogramm von Polyacrylnitril hervorgerufen wird.

Um die Eigenschaften des Copolymers AMMA im Vergleich zu den Homopolymeren PAN und PMMA festzustellen, erfolgen DSC-Untersuchungen (DSC: Differential Scanning Calorimetry). Für PMMA wird eine Glasübergangstemperatur von 128 °C bestimmt, während für PAN 147 °C ermittelt wird (Abbildungen 3.49-3.51). Die Glasübergangstemperatur von PAN läßt sich nur schwer ermitteln, da der entsprechende Phasenübergang schwächer ausgeprägt ist. Für ein Copolymer aus Acrylnitril und Methylmethacrylat wurde eine Glasübergangstemperatur von 79 °C festgestellt. Das Auffinden einer einzigen Glasübergangstemperatur im DSC-Spektrum, die von dem Wert der Homopolymere abweichend ist, deutet auf ein Copolymer hin.

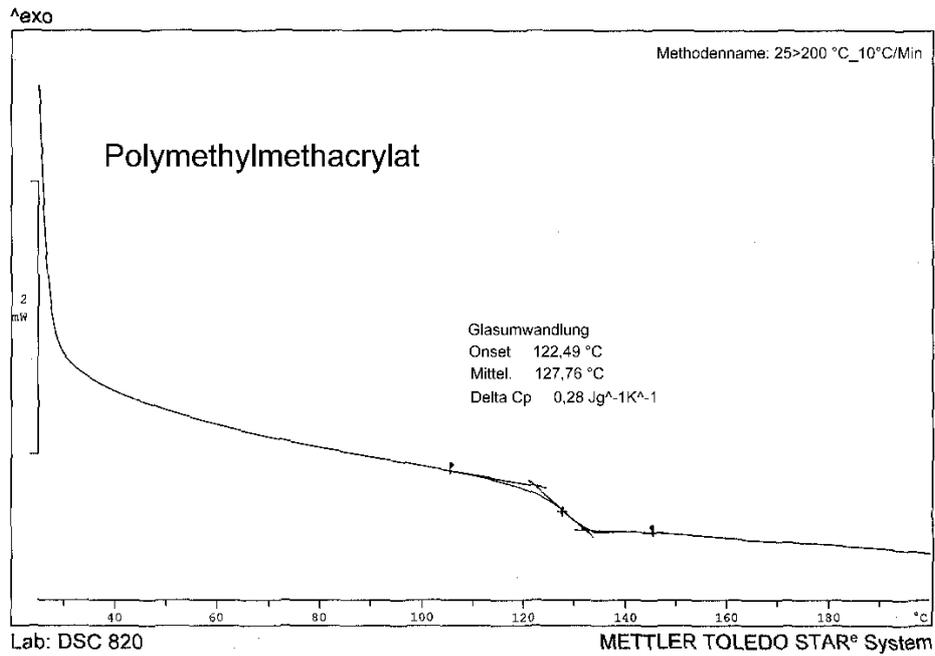


Abb. 3.49 DSC-Spektrum von Polymethylmethacrylat.

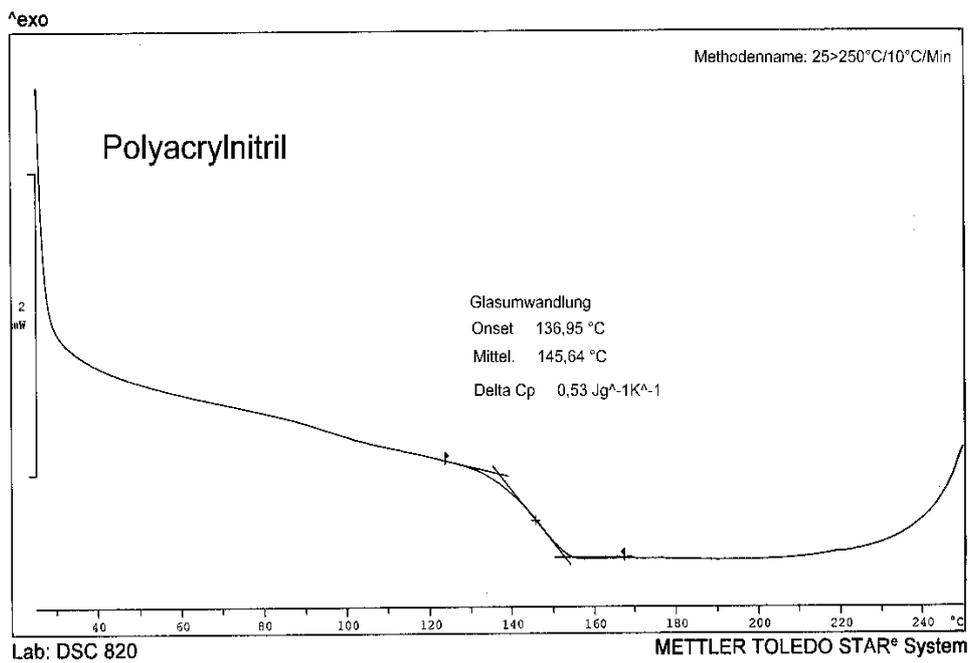


Abb. 3.50 DSC-Spektrum von Polyacrylnitril.

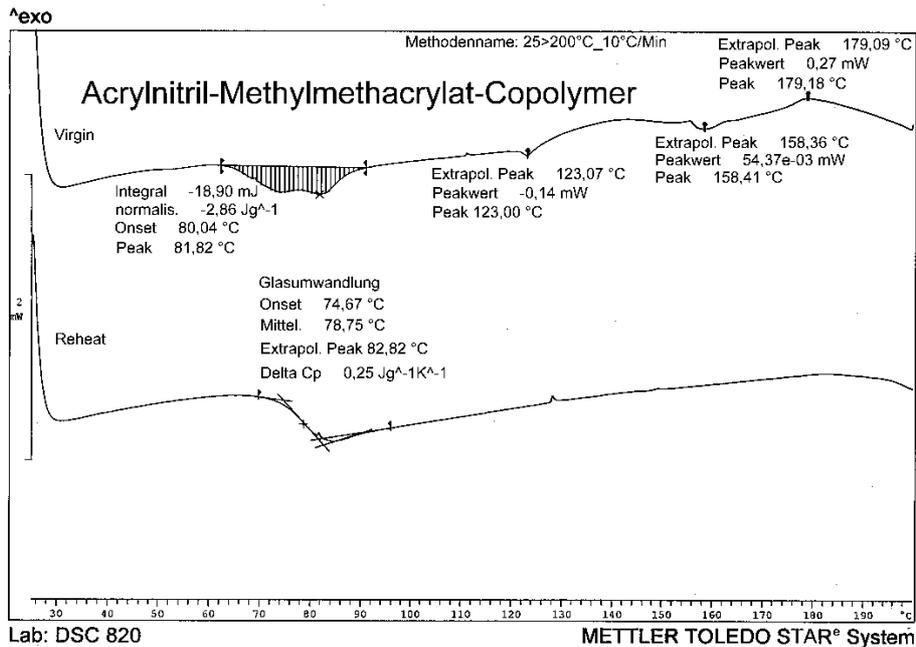


Abb. 3.51 DSC-Spektrum von Acrylnitril-Methylmethacrylat-Copolymer.

Als nächstes wird die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Acrylnitrilgehalt untersucht. Die Werte für das Copolymer durchlaufen ein Minimum bei 70 °C mit Komplex 5 bzw. 90 °C mit Komplex 80 (Abbildung 3.52). Der Verlauf der DSC-Kurven zeigt, daß ein echtes Copolymer vorliegt, das kurze Sequenzen aus Methylmethacrylat und Acrylnitril enthält.

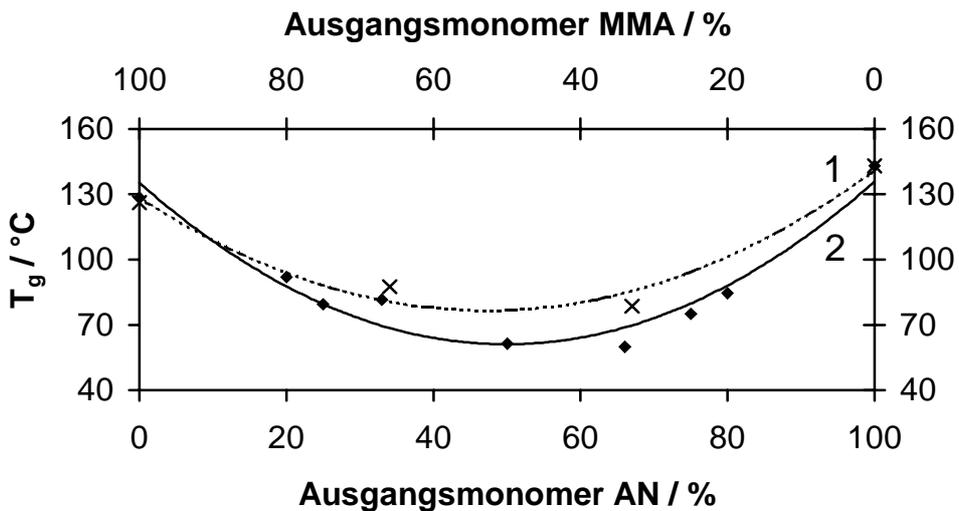


Abb. 3.52 Glasübergangstemperatur von AMMA in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung, Kat.: 1 = 80, 2 = 5 (Bedingungen: [Kat.] = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, 100 % AN = 4 mol/L, Polymerisationstemperatur = RT, Polymerisationsdauer = 5 h, LM = Toluol).

Zur weiteren Klärung, ob es sich um ein Copolymer handelt oder um ein Polymerblend aus PMMA und PAN, wurden IR-Untersuchungen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Sowohl die gefundenen IR-Banden als auch die beobachteten NMR-Signale sind weitere Belege für die Bildung eines echten Copolymer.¹⁰⁵

3.2.6 Polymerisationsmechanismus

Die erzielten Polymerisationsergebnisse decken sich mit der Erwartung, durch weniger Lewis-acide Diimidokomplexe der 6. Gruppe auch polare Olefine polymerisieren zu können. Die Polymerisation erfolgt, anders als bei der Ethylenpolymerisation, ausschließlich ohne Voraktivierung. Die Zugabe von Tritylborat, die aus dem neutralen Metallkomplex die kationische Spezies generiert, verhindert die Polymerisation polarer Olefine. Die Bedingungen der Ethylenpolymerisation einerseits und der Polymerisation von polaren Olefinen andererseits unterscheiden sich also grundlegend. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß verschiedene Polymerisationsmechanismen für die verschiedenen Klassen von Olefinen vorliegen. Bei der Ethylenpolymerisation mit Gruppe-6-Diimidokomplexen handelt es sich vermutlich um eine Insertionspolymerisation ähnlich der Ziegler-Natta-artigen Polymerisation bei Gruppe-4-Metallocenen. Theoretische Untersuchungen für die Koordination und anschließende Insertion von Ethylen bei einem kationischen Diimidochrom(VI)-Komplex sind Gegenstand einer aktuellen Publikation von K. J. Børve *et al.*¹⁰⁹

Der Mechanismus der Polymerisation der polaren Olefine läßt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig klären. Es sollen an dieser Stelle jedoch einige aufschlußreiche Aspekte beleuchtet werden. Es ist anzunehmen, daß die Polymerisation für die drei polaren Monomere und auch die Copolymerisation nach jeweils ähnlichen Mechanismen ablaufen, da jeweils gleiche Bedingungen gewählt wurden. Neben einer Insertionspolymerisation, die hier nicht ausgeschlossen werden kann, sind ionische oder radikalische Mechanismen denkbar. Bei ionischen Polymerisationen unterscheidet man kationische und anionische Verfahren. Beide sind im vorliegenden Fall als eher unwahrscheinlich einzustufen. Kationische Polymerisationen gelingen nur dann, wenn Vinyl-Monomere vorliegen, deren Doppelbindung ausreichend nucleophil sind. So ist z. B. in Acrylsäureestern die Estercarbonylgruppe der Ort höchster Nucleophilie für den Angriff des Kations

R^+ (Abbildung 3.53). Daher lassen sich diese Monomere nicht kationisch polymerisieren.^{110, 111, 112}

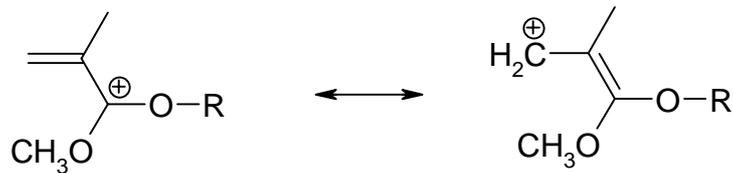


Abb. 3.53 Grenzstrukturen eines Acrylsäureesterkations.

Für eine anionische Polymerisation, die für Monomere wie MMA und AN prinzipiell möglich ist, bedarf es geeigneter Initiatoren. Das sind in der Regel Brønsted- oder Lewis-Basen, wie z. B. Alkoholate, Amine, Phosphane oder metallorganische Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle. Es ist unwahrscheinlich, daß Gruppe-6-Diimidokomplexe unter heterolytischer Bindungsspaltung ein Benzylanion auf ein Olefin übertragen. Zudem sind die erzielten hohen Molmassen bei teilweise geringen Umsätzen wenig charakteristisch für anionische Polymerisationsverfahren.¹¹³ Zudem bildet sich bei anionischer Polymerisation in unpolaren Lösemitteln isotaktisches PMMA.^{114, 115} Obige Ergebnisse zeigen jedoch, daß PMMA mit syndiotaktischen Bereichen gebildet wird.

Die erzielten Polymerisationsergebnisse ähneln vielfach denen, die durch radikalische Verfahren erzielt wurden. Verschiedene Möglichkeiten der radikalischen Initiierung sind denkbar. So ist bekannt, daß einige Monomere durch Lichteinwirkung oder spontan ohne äußere Einflüsse Radikale bilden, die eine Polymerisation bewirken. Die hier verwendeten Monomere MMA, VA und AN werden daher zur Aufbewahrung mit Stabilisatoren, z. B. Hydrochinon, versetzt. Vor der Polymerisation werden die Olefine gereinigt, so daß kein Stabilisator mehr vorhanden ist. Dennoch zeigen Vergleichsuntersuchungen, daß die Monomerlösungen ohne Zusatz der Diimidokomplexe nicht zur Polymerisation neigen. Eine lichtinduzierte oder spontane Radikalbildung mit nachfolgender Polymerisation kann daher ausgeschlossen werden. Eine Redox-initiierte Radikalbildung durch reduktionsempfindliche Chrom(VI)-Verbindungen kann *a priori* ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Es zeigt sich jedoch, daß weder Chromate noch Dichromate eine Polymerisation auslösen. Eine Redox-Aktivierung erscheint auch aufgrund der Tatsache, daß mit dem wenig reduktionsempfindlichen Diimidomolybdän(VI)-Komplex 85 Polymerisationen katalysiert werden, unwahrscheinlich. Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht generell die Beobachtung, daß bei

Zusatz äquimolarer Mengen von Ionol (Radikalfänger) keine abweichenden Ergebnisse erzielt werden.

Eine Insertionspolymerisation, ausgehend von kationischen Metallkomplexen (Aktivierung mit Tritylborat), wie bei der Ethylenpolymerisation liegt offenbar nicht vor. Wie bereits besprochen, sind die voraktivierten Komplexe inaktiv in der Polymerisation von polaren Olefinen. Dennoch ist vorstellbar, daß mit Diimidochrom(VI)-Komplexen eine Polymerisation nach einem Insertionsmechanismus möglich sein kann. Wie Beispiele in Abbildung 2.3 (Kap. 2.1.1) zeigen, sind diese Komplexe nicht auf die Koordinationszahl 4 festgelegt. Neben jeweils zwei Imido und Halogeno-Liganden kann ein Pyridin an das Metallzentrum koordinieren. Ebenso ist vorstellbar, daß anstelle des Pyridins ein Olefin koordiniert wird und durch nachfolgende Insertion und erneute Koordination eine Polymerisation stattfinden könnte. Es fällt jedoch schwer, diesen Vorschlag zu beweisen. So zeigt sich, daß Umsetzungen der Metallkomplexe mit äquimolaren Mengen der Monomere im Mikromaßstab (NMR-Versuche) keine aufschlußreichen Ergebnisse liefern.¹¹⁶

Es bleibt festzustellen, daß der Polymerisationsmechanismus an dieser Stelle noch nicht aufgeklärt werden kann. Weitere Untersuchungen sollten unternommen werden, um die außergewöhnlichen Polymerisationsergebnisse besser verstehen zu können.

3.3 Synthese von Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Chelatkomplexen

Die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel lassen die Frage offen, ob die Aktivität der zu den Metallocenen der 4. Gruppe isolobalen Chrom(VI)- und Molybdän(VI)-Komplexe in der Polymerisation polarer Olefine tatsächlich auf ihrem weniger oxophilen Charakter beruht. Denkbar ist ebenfalls, daß ihre Fähigkeit zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen in der Natur der Imidoliganden begründet ist. Um dieser Frage nachzugehen, sollte ein System untersucht werden, dessen Ligandsystem dem des Diimidochromsystems ähnlich ist. Es sollte zudem ebenfalls aktiv in der Olefinpolymerisation sein und idealerweise auf Gruppe-4-Metallverbindungen basieren. Diese Voraussetzungen werden von Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplexen erfüllt. Seit etwa zwei Jahren ist bekannt, daß sie in der Olefinpolymerisation aktiv sind. Beispiele sind die beiden Komplexe 24 und 25, sie sind ebenso wie Diimidochrom(VI)-Fragmente isolobal zu Metallocenderivaten der 4. Gruppe (siehe Kapitel 2.2).^{46, 69, 83} Polymerisationsuntersuchungen bezüglich polarer Olefine mit derartigen Komplexen sollten Aufschluß darüber geben, ob die Fähigkeit zur Polymerisation von polaren Olefinen durch Diimidochrom(VI)-Komplexe eher in der Beschaffenheit des Liganden zu suchen ist, oder ob die Wahl des Metallzentrums die entscheidende Rolle spielt.

Durch die Entwicklung von Titan(IV)-Komplexen mit einem chelatisierenden Di(phosphoraniminato)-Ligandsystem könnte zudem untersucht werden, welchen Einfluß eine „Verhenkelung“ auf die Polymerisationseigenschaften entsprechender Komplexe ausübt. Ziel ist daher die Entwicklung von einkernigen Komplexen, deren Titan(IV)-Zentrum von einem zweizähligen Di(phosphoraniminato)-Liganden umgeben ist.

Reaktionen von zweizähligen Ligandvorstufen führten bisher zu zweikernigen Komplexen oder zu unerwarteten Phosphoraniminotitan(IV)-Komplexen (siehe Kapitel 2.2, Abbildungen 2.18, 2.20).^{59, 61, 62} Es gilt daher als eine große Herausforderung, erstmals einen (einkernigen) Phosphoraniminatotitan(IV)-Chelatkomplex zu synthetisieren. Die Synthese einer aussichtsreichen Ligandvorstufe ist im folgenden Kapitel beschrieben.

3.3.1 Synthese der Ligandvorstufe

1,3-Bis[di-*tert.*-butyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (87)

Die für die Synthese von 24 angewandte Methode, der Umsetzung eines Silylimino-phosphorans mit dem entsprechenden Metallhalogenid, soll ebenfalls für die in dieser Arbeit angestrebte Synthese eines *ansa*-Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplexes ausgeführt werden. Voraussetzung dafür ist zunächst die Synthese eines Disilylimino-phosphorans. Bei der bereits zuvor gezeigten Umsetzung der Disilyliminophosphorane 39 und 35 entstehen u. a. zweikernige Komplexe 40 und 41 (Abbildung 2.20), ein für diese Arbeit unerwünschtes Ergebnis. Daher wird versucht, eine ähnliche Ligandvorstufe zu entwickeln, die durch ein verlängertes Rückgrat genügend Flexibilität besitzt, um als Chelatligand an nur ein Zentralatom zu koordinieren. Die funktionellen Gruppen sollen durch drei CH₂-Einheiten voneinander getrennt sein.

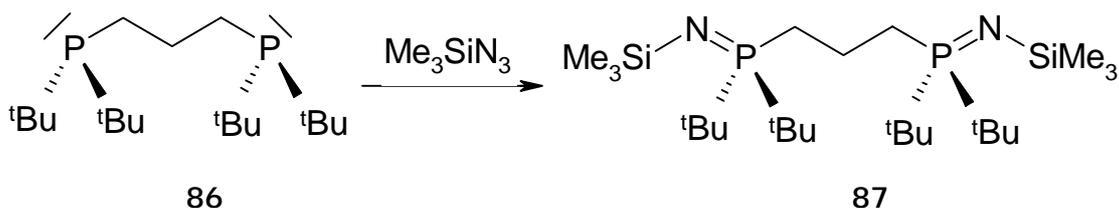


Abb. 3.54 Synthese von 1,3-Bis[di-*tert.*-butyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (87).

Für die in Abbildung 3.54 dargestellte Reaktion dient 1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphanyl)-propan¹¹⁷ (86) als Ausgangsverbindung. Sie wird durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid in 1,3-Bis[di-*tert.*-butyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (87) überführt.

3.3.2 Komplexierungsreaktion

Synthese von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) (88)

Mit (87) steht eine Ligandvorstufe zur Verfügung, die geeignet sein könnte, die Synthese eines Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Chelatkomplexes zu ermöglichen.

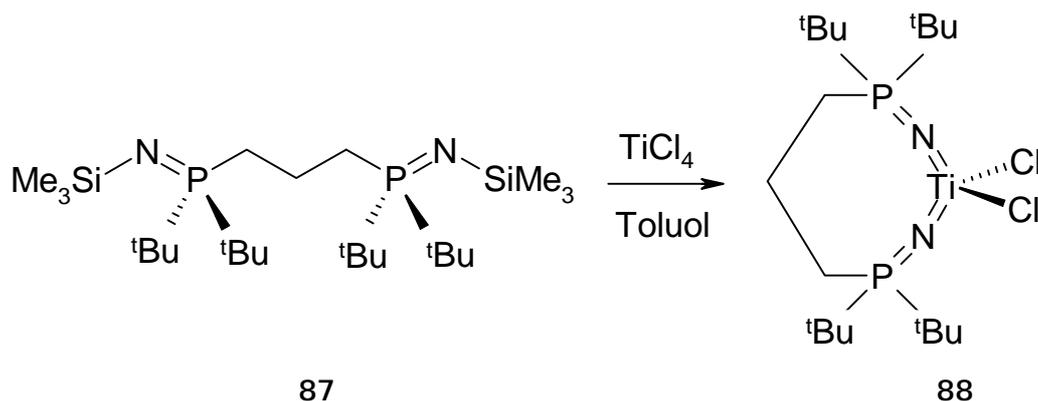


Abb. 3.55 Synthese von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) (88).

Abbildung 3.55 zeigt die Reaktion von **87** mit Titantetrachlorid (in siedendem Toluol) zum achtgliedrigen Chelatkomplex *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) (**88**). Die Strategie, durch ein verlängertes Ligandrückgrat einen Phosphoraniminato-Chelatkomplex zu erhalten, führt also zum Erfolg. Durch die Synthese von **88** gelingt erstmals die Darstellung eines Gruppe-4-Metall-Komplexes mit einem Di(phosphoraniminato)-Chelatliganden.

3.3.3 Substitution am Metallzentrum

Synthese von ansa-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV) (**89**)

Einen zum Dibenzylchrom(VI)-Komplex (**80**) vergleichbaren Titan(IV)-Komplex zu erhalten, ist das Ziel der folgenden Reaktion. Die Chloroliganden sollen durch Benzyl- liganden substituiert werden.

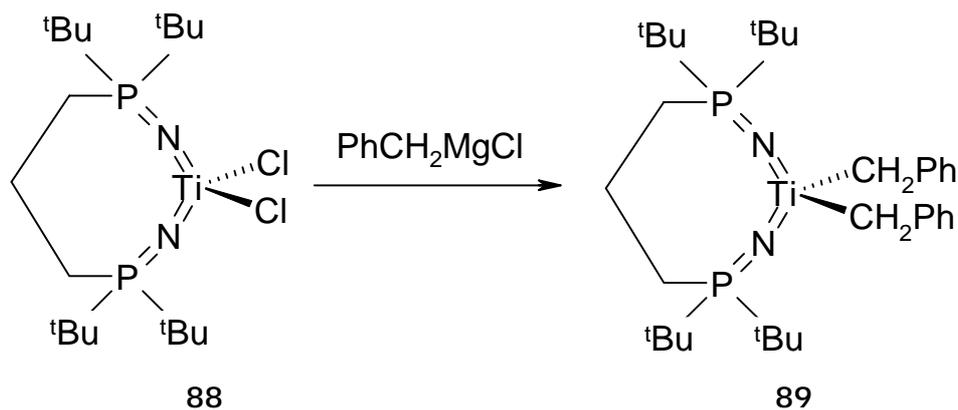


Abb. 3.56 Synthese von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV) (**89**).

Die Abbildung 3.56 zeigt die Reaktion von **88** mit Benzylgrignardreagenz zu *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV) (**89**). Die erfolgreiche Synthese liefert einen potentiellen (Pro-)Katalysator für die Initiierung von Olefinpolymerisationsreaktionen. Die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente mit **89** als Katalysator werden im nächsten Kapitel beschrieben. Von Komplex **89** wurden Einkristalle erhalten. Abbildung 3.57 zeigt den ersten strukturell charakterisierten Titan(IV)-Komplex mit einem Diphosphoraniminatoliganden.

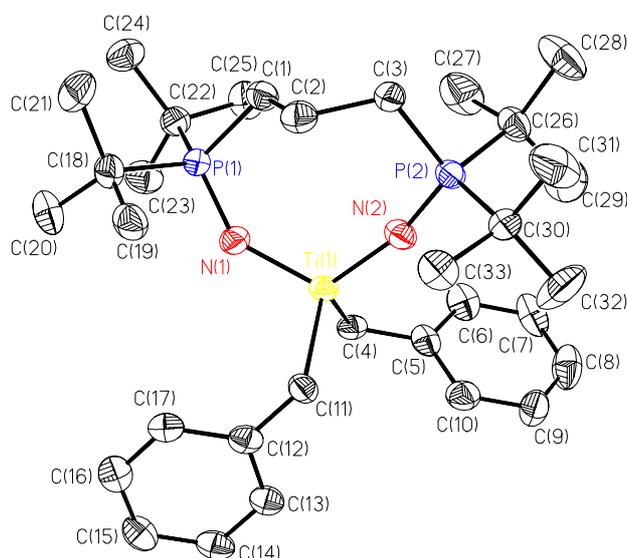


Abb. 3.57 Molekülstruktur von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV) (**89**) im Kristall.

Das Zentralmetall ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Titan-Stickstoff-Abstände sind mit 1.807(2) Å und 1.823(2) Å nahezu identisch mit denen des unverhenkelten Komplexes 25 (1.824(2) Å und 1.830(2) Å). Ebenso geringe Abweichungen werden für die Titan-Kohlenstoff-Abstände beobachtet, 2.157(5) Å und 2.165(4) Å im Vergleich zu 2.121(3) Å und 2.129(3) Å für Komplex 25. Klein ist auch der Unterschied des Bißwinkels (N-Ti-N), er ist mit 114.17(12) ° bei 89 um nur *ca.* 3 ° kleiner als der in Komplex 25 (117.24(11) °). Auch die Stickstoff-Titan-Kohlenstoff-Winkel sind bei den beiden Komplexen ähnlich. Lediglich einer der beiden Titan-Stickstoff-Phosphor-Winkel ist bei 89 mit 140.95(17) ° deutlich kleiner als die (beiden identischen Winkel) in Komplex 25 (167.8(3) °). Der zweite Titan-Stickstoff-Phosphor-Winkel in 89 unterscheidet sich mit 162.35(17) ° nicht wesentlich von dem für 25 festgestellten Wert. Der Chelatligand ist offenbar durch sein flexibles und ausreichend langes Ligandgerüst in der Lage einen Komplex mit nur geringer Ringspannung zu bilden. Die Beobachtung, daß die Abstände und viele Winkel ähnlich zu denen in unverhenkelten Di(phosphoraniminato)-titan(IV)-Komplexen sind, spricht für diese These.

Synthese von ansa-(1,3-Bis-(di-tert.-butylphosphoraniminato)propyl)dimethyltitan(IV) (90)

Nach der zuvor beschriebenen Substitution der Chloroliganden durch Benzyliganden kann durch die Einführung von Methylgruppen ein weiterer potentieller (Pro-)Katalysator erhalten werden.

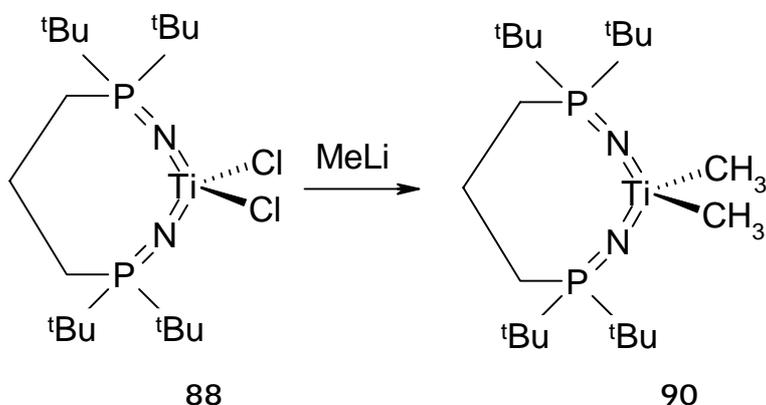


Abb. 3.58 Synthese von *ansa*-(1,3-Bis-(di-tert.-butylphosphoraniminato)propyl)dimethyltitan(IV) (90).

Die Abbildung 3.58 zeigt die Darstellung von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoran-iminato)propyl)dimethyltitan(IV) (**90**) durch Reaktion von **88** mit Methyllithium. Auch von **90** konnten Einkristalle gewonnen werden, deren Molekülstruktur in Abbildung 3.59 dargestellt ist.

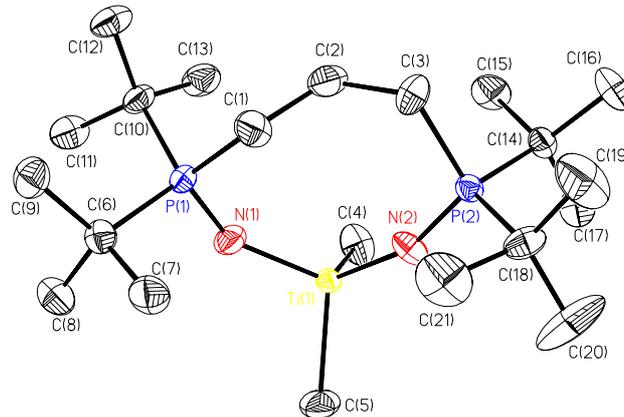


Abb. 3.59 Molekülstruktur von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)-dimethyltitan(IV) (**90**) im Kristall.

Komplex **90** zeigt, ebenso wie **89**, kaum Unterschiede bezüglich der Bindungswinkel und -längen im Vergleich zu **25** und ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dieses Ergebnis ist erwartet, da sich **90** nur durch die organischen Reste von **89** unterscheidet (Methyl vs. Benzyl).

3.4 Polymerisationsexperimente mit *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV)

Der zum Dibenzylidimidochrom(VI)-Komplex **80** analoge Dibenzylidiphosphoraniminato-titan(IV)-Komplex **89** wird für die Polymerisationsexperimente ausgewählt. Alle Polymerisationsergebnisse wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in Kooperation mit dem Arbeitskreis Fink erzielt.¹¹⁸ Die Katalysatorsysteme für die Untersuchungen wurden vom Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

3.4.1 Polymerisation von AN und MMA

Zunächst wird untersucht, ob **89** nach Aktivierung mit Tritylborat die Polymerisation von Acrylnitril (AN) oder Methylmethacrylat (MMA) initiiert. Es zeigt sich, daß das, analog zu den Ergebnissen für den Chrom(VI)-Komplex **80**, nicht der Fall ist.

Die folgenden Experimente zur aktivatorfreien Polymerisation von AN und MMA mit dem Titan(IV)-Komplex **89** sollten Anhaltspunkte bezüglich des Ursprungs der AN- und MMA-Polymerisationsaktivität des Chrom(VI)-Komplexes (**80**) geben. Aus einer erfolgreichen aktivatorfreien Polymerisation der polaren Olefine mit **89** könnte man schließen, daß die Natur des Ligandensystems der entscheidende Faktor ist. Ein inaktiver Komplex **89** würde den Schluß nahelegen, durch die erhöhte Oxophilie des Metallzentrums (Titan vs. Chrom) keine Polymerisationsaktivität zu erhalten.

Die Untersuchungen zeigen, daß weder die Polymerisation von AN noch die von MMA durch Komplex **89** katalysiert wird. Demnach kann die Fähigkeit des Chrom(VI)-Komplexes **80**, die Polymerisation von polaren Olefinen zu ermöglichen, aufgrund seiner geringeren Oxophilie, verglichen mit Gruppe-4-Komplexen, verstanden werden. Vermutlich blockiert das α -Olefin das Lewis-acide Titan(IV)-Zentrum und verhindert so die Initiierung einer Polymerisation. Die Art des Ligandensystems (Imido- bzw. Phosphoraniminato- vs. Cp-Liganden) entscheidet demnach nicht über den Erfolg der AN- bzw. MMA-Polymerisation.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Überlegung, durch Diimido-Gruppe-6-Komplexe, deren Diimido-Metallfragment isolobal zu Metallocenen der 4. Gruppe ist, die Polymerisation von funktionalisierten α -Olefinen zu ermöglichen, ist aufgegangen.

4 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Solventien und ggf. auch die Edukte wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt.

2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan⁹²

2,7-Diamino-2,7-dimethyloctan⁹²

2,5-Diaminohexan⁹³

1-Amino-2-(2-amino-2-methylpropyl)benzol⁴¹

1,1'-(1,2-ethandiyl)bis[2-isocyanatobenzol]⁹⁴

1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)benzol⁹⁶

cis-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan⁹⁷

1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphino)propan¹¹⁷

Bis(trimethylsilyloxy)di-*tert.*-butylimidochrom(VI)²⁵

Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI)³²

ansa-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI)⁴³ *

wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit einem VG Autospec (EI: 70 eV, 200 μ A Emission) vermessen. Zur Messung von IR-Spektren wurde ein Bruker FT-IR IFS 66 verwendet. Die Elementaranalysen führte das Analytische Labor der Universität Bielefeld bzw. das Mikroanalytische Labor Hermann Kolbe in Mülheim an der Ruhr durch.

*Eine kleine Menge dieses Komplexes sowie einige Gramm der Ligandvorstufe $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin wurden freundlicherweise aus dem Arbeitskreis Sundermeyer zur Verfügung gestellt.

2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin (47)

3.21 g (15.1 mmol) 2,2'-Ethylendianilin werden in 20 mL Eisessig gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren 9.66 g (60.4 mmol) Brom in 80 mL Eisessig zugetropft. Nach einer Stunde wird die Reaktionsmischung auf ca. 200 mL Eiswasser gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum getrocknet und aus 2-Propanol umkristallisiert. Man erhält 5.34 g (10.1 mmol) des Produkts als braunen kristallinen Feststoff (Nadeln).

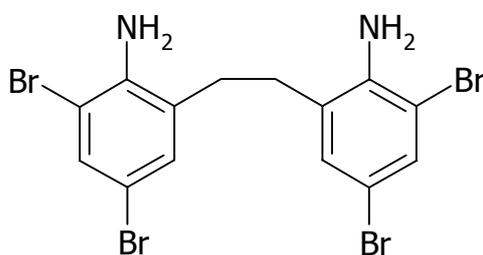
Ausbeute: 67 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), +60 °C, δ [ppm]: 7.40 (s, 2 H, =BrC-CH=CBr-); 6.84 (s, 2 H, =BrC-CH=CCH₂-); 2.00 (s, 4 H, -CH₂-)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), +22 °C, δ [ppm]: 7.46 (s, 2 H, =BrC-CH=CBr-); 7.10 (s, 2 H, =BrC-CH=CCH₂-); 2.75 (s, 4 H, -CH₂-)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), +60 °C, δ [ppm]: 141.5, 133.0, 131.3, 128.0, 110.8, 110.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$); 30.7 (-CH₂-)

MS (EI) (rel. Int. %) [m/z]: 528 (22.7) [M]⁺



$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4$ (527.86 g/mol)

2,5-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylamino)hexan (50)

Eine Lösung von 10.00 g (69.3 mmol) 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan in 100 mL Diethylether wird bei 0 °C mit 90 mL (139 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (1.54 M in Hexan) versetzt und bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Die klare Lösung trübt sich. Die Suspension wird bei 0 °C mit 15.10 g (139 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt und ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das als Nebenprodukt entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösemittel abdestilliert. Anschließend wird das verbliebene Rohprodukt bei 4 mbar destilliert. Man erhält 15.20 g (52.7 mmol) des Produkts als klare Flüssigkeit (Siedepunkt 90-93 °C).

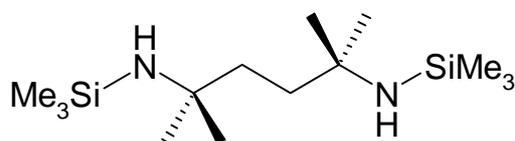
Ausbeute: 76 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.29 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.07 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$); 0.04 (s, 18 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3), δ [ppm]: 51.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$); 41.3 ($-\text{CH}_2-$); 31.4 ($-\text{CH}_3$); 2.9 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 2.38 (s, $-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$)

MS (EI) (rel. Int. %) [m/z]: 289 (100) [M]⁺



$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$ (288.62 g/mol)

2,7-Dimethyl-2,7-bis(trimethylsilylamino)octan (52)

Eine Lösung von 3.98 g (23.1 mmol) 2,7-Diamino-2,7-dimethyloctan in 50 mL Diethylether wird bei 0 °C mit 30 mL (46.2 mmol) einer n-Butyllithiumlösung (1.54 M Lösung in Hexan) versetzt und bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Die klare Lösung trübt sich.

Die Suspension wird bei 0 °C mit 5.02 g (46.2 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt und ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das als Nebenprodukt entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösemittel abdestilliert. Anschließend wird das verbliebene Rohprodukt bei 0.33 mbar destilliert. Man erhält 5.19 g (16.4mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit (Siedepunkt 93-99 °C).

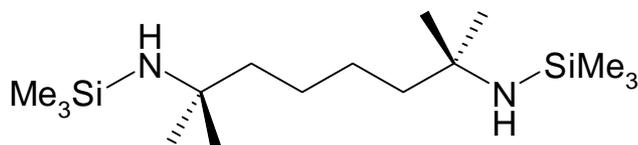
Ausbeute: 71 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.33 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.30 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.06 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$); 0.12 (s, 18 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3), δ [ppm]: 49.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$); 45.1 ($-\text{CH}_2-$); 30.4 ($-\text{CH}_3$); 25.2 ($-\text{CH}_2-$); 1.4 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 17.7 (s, $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$)

MS (EI) (rel. Int. %) [m/z]: 317 (100) $[\text{M}]^+$



$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ (316.68 g/mol)

2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan (54)

Eine Lösung von 3.00 g (26.3 mmol) 2,5-Diaminohexan in 50 mL Diethylether wird bei 0 °C mit 34 mL (52.6 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (1.54 M in Hexan) versetzt und bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Die klare Lösung trübt sich. Die Suspension wird bei 0 °C mit 5.71 g (52.6 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt und ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

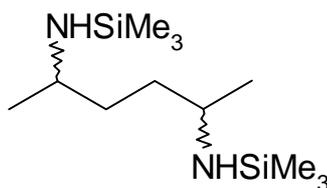
Das als Nebenprodukt entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösemittel abdestilliert. Anschließend wird das verbliebene Rohprodukt bei 4 mbar destilliert. Man erhält 2.35 g (9.1 mmol) des Produkts als klare Flüssigkeit (Siedepunkt 78-82 °C).

Ausbeute: 35 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.25-1.27 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 6 H, $-\text{CH}_3$); 0.00 (s, 18 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3), δ [ppm]: 47.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$); 38.3 ($-\text{CH}_2-$); 26.1 ($-\text{CH}_3$); 0.6 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

MS (EI) (rel. Int. %) [m/z]: 261 (100) $[\text{M}]^+$



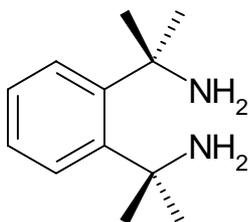
$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2$ (260.57 g/mol)

Versuch zur Synthese von 1,2-Bis(amino-*iso*-propyl)benzol (56)

Als Vorstufe sollte zunächst *cis*-1,2-Bis(acetamido-*iso*-propyl)benzol analog zu Lit.⁹² hergestellt werden.

3.50 g (18.0 mmol) *cis*-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)benzol⁹⁶ werden portionsweise zu einer im Eisbad auf 0 °C gekühlten Mischung von 14 mL Acetonitril und 7 mL konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Nach Entfernen des Eisbades erhitzt sich das Gemisch kurz. Es wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird vorsichtig auf verdünnte Natronlauge gegossen. Es wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert.

¹H-NMR Untersuchungen belegen, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um die literaturbekannte Verbindung 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-*iso*-benzofuran¹¹⁹ handelt.



Versuche zur Synthese von *cis*-1,2-Bis(amino-*iso*-propyl)cyclohexan (57)

Variante A

Als Vorstufe sollte zunächst *cis*-1,2-Bis(acetamido-*iso*-propyl)cyclohexan analog zu Lit.⁹² hergestellt werden.

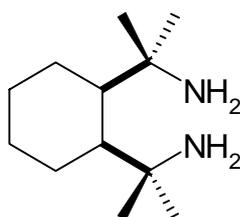
10.00 g (49.9 mmol) *cis*-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan⁹⁷ werden portionsweise zu einer im Eisbad auf 0 °C gekühlten Mischung von 38 mL Acetonitril und 19 mL konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Nach Entfernen des Eisbades erhitzt sich das Gemisch kurz. Es wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die auf

Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird vorsichtig auf verdünnte Natronlauge gegossen. Es wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert.

Sowohl der Rückstand als auch die Fraktionen der Destillation (10^{-3} mbar) sind Gemische aus einer Vielzahl von Produkten, wie NMR-Untersuchungen zeigen. IR-spektroskopische Untersuchungen geben keinen Hinweis auf Amidgruppen.

Variante B

Eine ähnliche Synthesevorschrift wie bei Variante A gemäß Lit.⁹⁹ wird durchgeführt: Eine Lösung von 2.50 g (60.9 mmol) Acetonitril in 37 mL konzentrierter Schwefelsäure wird auf -15 °C gekühlt und 5.00 g (25.0 mmol) cis-1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)cyclohexan portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei 0 °C ohne zu rühren aufbewahrt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Nach Neutralisation mit Natriumcarbonat wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Bei dem erhaltenen Rückstand handelt es sich nicht um cis-1,2-Bis(acetamido-*iso*-propyl)cyclohexan, wie ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen.



Versuche zur Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilylamino-*iso*-propyl)benzol (63)

Variante A

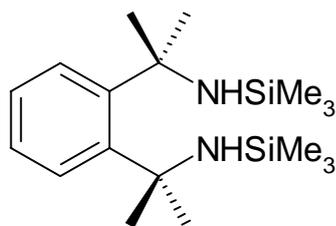
Als Vorstufe soll zunächst 1,2-Bis(1-trimethylsilyliminoethyl)benzol analog zu Lit.¹⁰⁰ hergestellt werden:

Zu einer Suspension von 1.28 g (10.0 mmol) Phthalsäuredinitril in 100 mL Diethylether werden bei 0 °C 12.5 mL (20.0 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst hellrot, wenig später tiefrot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 2.17 g (20.0 mmol) TMCS zu, die Lösung färbt sich blau. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Lösemittel werden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und anschließend das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. ¹H-NMR sowie ¹³C-NMR spektroskopische Charakterisierung ergibt, daß der Rückstand ein Gemisch aus einer Vielzahl von Produkten ist.

Variante B

Das Produkt soll ohne vorherige Isolierung des Silylimins analog zu Lit.¹⁰¹ hergestellt werden:

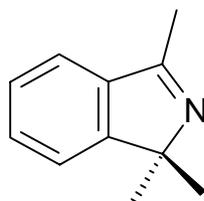
Zu einer Suspension von 1.28 g (10.0 mmol) Phthalsäuredinitril in 100 mL Diethylether werden bei 0 °C 12.5 mL (20.0 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst hellrot, wenig später tiefrot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 2.17 g (20.0 mmol) TMCS zu. Die Lösung färbt sich blau. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren 16.0 mL (25.6 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. ¹H-NMR sowie ¹³C-NMR spektroskopische Charakterisierung ergibt, daß der Rückstand ein Gemisch aus einer Vielzahl von Produkten ist.



Variante C

Das Produkt soll ohne vorherige Isolierung des Silylimins analog zu Lit.¹⁰¹ hergestellt werden:

Zu einer Suspension von 1.28 g (10.0 mmol) Phthalsäuredinitril in 100 mL Diethylether werden bei 0 °C 12.5 mL (20.0 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst hellrot, wenig später tiefrot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 2.17 g (20.0 mmol) TMCS zu, die Lösung färbt sich blau. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren 16.0 mL (25.6 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 0.46 g (25.6 mmol) Wasser hydrolysiert. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Hexan versetzt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert. Aus dem braunen Rückstand (0.43 g) konnten in C₆D₆ Einkristalle gewonnen werden. Dabei handelt es sich um 2,3-Dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-*iso*-indol.¹⁰²



C₁₁H₁₃N (159.23 g/mol)

Versuche zur Synthese von 1,2-Bis((3-trimethylsilylamino-2,2,4,4-tetramethyl)pentyl)benzol (68)

Variante A

Als Vorstufe soll zunächst 1,2-Bis((1-trimethylsilylimino-2,2-dimethyl)propyl)benzol analog zu Lit.¹⁰⁰ hergestellt werden:

Zu einer Suspension von 1.28 g (10.0 mmol) Phthalsäuredinitril in 100 mL Diethylether werden bei 0 °C 12.5 mL (20.0 mmol) einer *tert.*-Butyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst hellrot, wenig später tiefrot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 2.17 g (20.0 mmol) TMCS zu, die Lösung färbt sich tiefblau. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Lösemittel werden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und anschließend das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. ¹H-NMR sowie ¹³C-NMR spektroskopische Charakterisierung ergibt, daß der Rückstand ein Gemisch aus einer Vielzahl von Produkten ist. Dieser Rückstand wird bei 10⁻³ mbar destilliert. Es werden 2 Fraktionen gesammelt, mit den Siedebereichen 97 – 157 °C und 157 – 180 °C.

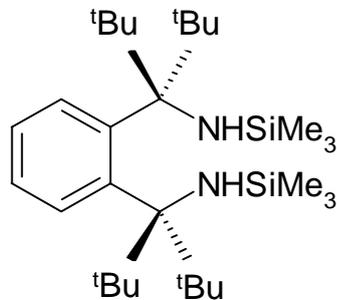
Beide Fraktionen sind keine einheitlichen Produkte (NMR-Spektroskopie).

Variante B

Das Produkt soll ohne vorherige Isolierung des Silylimins analog zu Lit.¹⁰¹ hergestellt werden:

Zu einer Suspension von 1.28 g (10.0 mmol) Phthalsäuredinitril in 100 mL Diethylether werden bei 0 °C 12.5 mL (20.0 mmol) einer *tert.*-Butyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst hellrot, wenig später tiefrot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 2.17 g (20.0 mmol) TMCS zu, die Lösung färbt sich tiefblau. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren 16 mL (25.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit

jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. ^1H -NMR sowie ^{13}C -NMR spektroskopische Charakterisierung ergibt, daß der Rückstand ein Gemisch aus einer Vielzahl von Produkten ist.



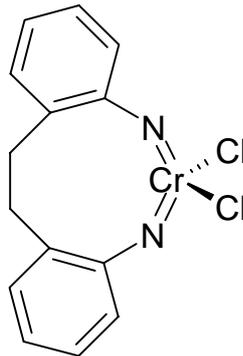
Versuche zur Synthese von Dichloro[1,2-bis(2-imidophenyl)ethylen]-chrom(VI) (70)

0.45 g (2.11 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) werden in 30 mL Octan gelöst und 0.51 g (2.11 mmol) 1,1'-(1,2-Ethanediy)bis[2-isocyanatobenzol] zugegeben. Es wird für sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und das Filtrat bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Kristallisation überlassen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich bei dem ausgefallenen Feststoff um Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) handelt. Der Filtrationsrückstand wird zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert, auf 15 mL eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Kristallisation überlassen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich bei dem ausgefallenen Feststoff um verunreinigtes Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) handelt.

Reaktionsführung in einem (abgeschmolzenen) NMR-Rohr

15 mg (0.07 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) und 18 mg (0.07 mmol) 1,1'-(1,2-Ethanediy)bis[2-isocyanatobenzol] werden in ein NMR-Röhrchen gegeben. Es werden 0.7 mL Toluol- d_8 einkondensiert und das NMR-Röhrchen durch Abschmel-

zen verschlossen. Diese Reaktionslösung wird für zunächst zwei Stunden auf 60 °C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß keine Umsetzung stattgefunden hat. Nach weiteren 65 Stunden bei 60 °C hat ebenfalls keine Umsetzung stattgefunden. Nach einer Stunde bei 110 °C zeigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen, daß die Reaktionslösung uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischen Bestandteilen enthält.



Versuche zur Synthese von [1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)-ethylen]chrom(VI)-Komplexen

Strategie I: Synthese eines [1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI)-Komplexes, durch Transmetallierungsreaktion

A) *Syntheseversuch mit in situ metalliertem Anilinedukt unter Verwendung von n-Butyllithium zur Darstellung von Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (72)*

Zu einer Lösung von 0.55 g (1.04 mmol) 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin in 20 mL Diethylether werden bei -60 °C 0.65 mL (1.04 mmol) einer n-Butyllithium Lösung in Hexan (1.60 M) unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde wird eine Lösung von 0.25 g (0.94 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in Diethylether zugetropft und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein dunkler Feststoff fällt aus, der isoliert wird.

$^1\text{H-NMR}$ -Studien zeigen, daß es sich dabei um ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischem Anteil handelt.

B) Syntheseversuch mit in situ metalliertem Anilinedukt unter Verwendung von LDA zur Darstellung von Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (72)

Zu einer Lösung von 1.00 g (1.89 mmol) 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin in 20 mL THF werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 17.2 mL (3.78 mmol) einer auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten LDA Lösung in THF (0.22 M) unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde wird eine Lösung von 0.46 g (1.73 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in THF zugetropft und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der Kristallisation überlassen. Ein dunkler Feststoff fällt aus, der isoliert wird. $^1\text{H-NMR}$ -Studien zeigen, daß es sich dabei um ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischem Anteil handelt.

Strategie II: Synthese eines [1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI)-Komplexes, durch Transaminierungsreaktion

A) Syntheseversuch zur Darstellung von Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (72)

1. Reaktion in Pentan bei Raumtemperatur

Zu einer Lösung von 0.45 g (1.70 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL Pentan werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 0.90 g (1.70 mmol) 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt für weitere 18 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Pentan extrahiert. Die Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale keine weiteren erkennbar.

2. Reaktion in Hexan unter Rückfluß

Zu einer Lösung von 0.38 g (1.43 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL Hexan werden bei -60 °C 0.90 g (1.70 mmol) 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt anschließend für 18 Stunden unter Rückfluß rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale keine weiteren erkennbar.

3. Reaktion in THF bei Raumtemperatur

Zu einer Lösung von 0.35 g (1.32 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL THF werden bei -60 °C 0.70 g (1.33 mmol) in 10 mL THF gelöstes 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt für weitere 18 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale auch Signale des Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chroms(VI) erkennbar. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan führt jeweils zu keiner Änderung der Signalverhältnisse.

4. Reaktion in THF unter Rückfluß (3 Stunden)

Zu einer Lösung von 0.37 g (1.40 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL THF werden bei -60 °C 0.74 g (1.40 mmol) in 10 mL THF gelöstes 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt anschließend für 3 Stunden unter Rückfluß rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale auch Signale des

Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chroms(VI) erkennbar. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan führt jeweils zu keiner Änderung der Signalverhältnisse.

5. Reaktion in THF unter Rückfluß (18 Stunden)

Zu einer Lösung von 0.45 g (1.70 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL THF werden bei -60 °C 0.90 g (1.70 mmol) in 10 mL THF gelöstes 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt anschließend für 18 Stunden unter Rückfluß rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale auch Signale des Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chroms(VI) erkennbar. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan führt jeweils zu keiner Änderung der Signalverhältnisse.

6. Reaktion in THF unter Rückfluß (Extrahieren mit Toluol)

Zu einer Lösung von 0.13 g (0.49 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL THF werden bei -60 °C 0.26 g (0.49 mmol) in 10 mL THF gelöstes 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt für weitere 18 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand mit zweimal 10 mL Toluol extrahiert. Die Lösung wird bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale auch Signale des Dichloro[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chroms(VI) erkennbar. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan führt jeweils zu keiner Änderung der Signalverhältnisse.

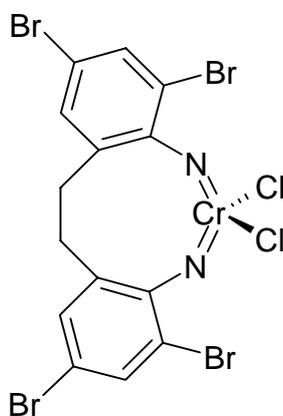
7. Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur

Zu einer Lösung von 0.19 g (0.72 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL Toluol werden bei -60 °C 0.38 g (0.72 mmol) in 10 mL siedendem Toluol gelöstes

2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt für weitere 18 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Die Reaktionslösung wird filtriert und anschließend -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale keine weiteren erkennbar.

8. Reaktion in Toluol unter Rückfluß

Zu einer Lösung von 0.48 g (1.81 mmol) Dichlorodi-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 50 mL Toluol werden bei -60 °C 0.96 g (1.82 mmol) in 10 mL siedendem Toluol gelöstes 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und läßt anschließend für 18 Stunden unter Rückfluß rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und anschließend -30 °C der Kristallisation überlassen. Ein amorpher dunkler Feststoff wird isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben den für die Edukte charakteristischen Signale keine weiteren erkennbar.



B) Darstellung von Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]chrom(VI) (73)

Zu einer Lösung von 0.42 g (1.13 mmol) Bis(trimethylsilyloxy)di-*tert.*-butylimidochrom(VI) in 150 mL Hexan werden bei -30 °C 0.60 g (1.14 mmol) 2,2'-Ethylen-3,3',5,5'-tetrabromdianilin unter Rühren zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt die Mischung für 90 Stunden unter Rückfluß. Es wird auf 60 mL

eingengt und filtriert. Das Filtrat wird vollständig eingengt und für 18 Stunden im Vakuum gehalten. Der braunrote Feststoff wird mit 20 mL Hexan extrahiert und bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Man erhält 0.22 g (0.34 mmol) des Produkts als dunkelbraunen Feststoff, der nicht analysenrein erhalten werden konnte.

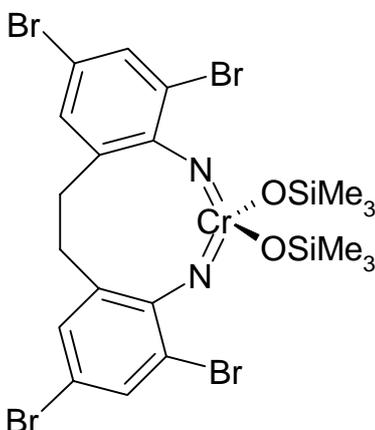
Ausbeute: 30 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 7.29 (s, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_2$); 6.99 (s, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_2$); 2.57 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 0.24 (s, 18 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 159.3, 148.1, 133.5, 132.1, 123.0, 117.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$); 35.2 ($-\text{CH}_2-$); 3.2 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 16.6 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

MS (ESI) (rel. Int. %) [m/z]: 673 (16) $[\text{M}-\text{Br}-1]^+$



$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_4\text{CrO}_2\text{Si}_2$ (754.21 g/mol)

Dichloro[1-imido-2-(2-imido-2methylpropyl)benzol]chrom(VI) (74)

Zu einer Lösung von 0.24 g (0.90 mmol) Dichloro(di-*tert.*-butylimido)chrom(VI) in 30 mL Hexan werden bei -60 °C 0.15 g (0.90 mmol) 1-Amino-2-(2-amino-2-methylpropyl)benzol unter Rühren zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur

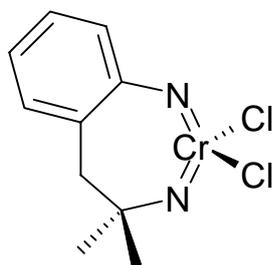
erwärmen und rührt für 15 Stunden. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der braunrote Feststoff wird mit 10 mL Hexan extrahiert und die Hexanlösung bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Man erhält 0.05 g (0.18 mmol) des Produkts als dunkelbraunen Feststoff, der nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Ausbeute: 20 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 7.04 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 6.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 6.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 1.95 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 1.10 (s, 6 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 141.6, 131.0, 129.0, 122.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$); 60.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 31.7 ($-\text{CH}_2-$); 24.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

MS (ESI) (rel. Int. %) [m/z]: 282 (100) $[\text{M}-1]^+$

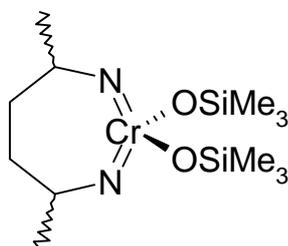


$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cr}$ (283.13 g/mol)

Versuch zur Darstellung von *ansa*-(2,5-Diimidoethyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (75)

0.67 g (4.35 mmol) Chromylchlorid in 15 mL Hexan wird zu einer Lösung von 2.25 g (8.70 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilylamino)hexan in 100 mL Hexan bei -20°C unter Rühren zugegeben. Die Mischung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt für eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Das Filtrat wird auf 25 mL eingedampft und bei -60 °C der Kristallisation

überlassen. Der ausgefallene Feststoff ist uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischen Bestandteilen.



***ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (76)**

Zu einer Lösung von 15.2 g (52.7 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylamino)-hexan in 100 mL Hexan werden bei -20 °C 4.08 g (26.3 mmol) Chromylchlorid in 10 mL Hexan unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend für vier Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Das Filtrat wird auf 40 mL eingeeengt und bei -60 °C der Kristallisation überlassen. Der isolierte Feststoff wird bei 80 °C und 10⁻³ mbar sublimiert. Man erhält 2.90 g (7.82 mmol) des Produkts als dunkelroten kristallinen Feststoff.

Einkristalle werden durch Kristallisation aus Hexan gewonnen.

Ausbeute: 30 % (d. Th.)

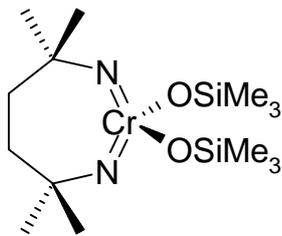
¹H-NMR (C₆D₆), δ [ppm]: 2.18 (s, 4 H, -CH₂-); 0.98 (s, 12 H, -CH₃); 0.29 (s, 18 H, -Si(CH₃)₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆), δ [ppm]: 79.4 (-C(CH₃)₂N-); 41.2 (-CH₂-); 27.7 (-CH₃); 2.7 (-Si(CH₃)₃)

²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ [ppm]: 15.22 (s, -OSi(CH₃)₃)

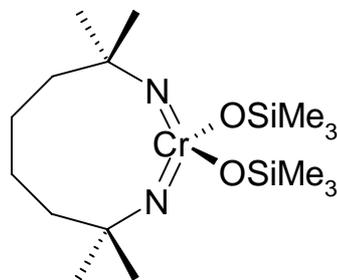
MS (CI) (rel. Int. %) [m/z]: 371 (100) [M]⁺

$C_{14}H_{34}N_2CrO_2Si_2$	ber.: C: 45.37	H: 9.25	N: 7.56
(370.61 g/mol)	gef.: C: 44.50	H: 9.00	N: 7.85



Versuch zur Synthese von *ansa*-(2,7-Diimido-2,7-dimethyloctyl)bis-(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (77)

1.22 g (7.88 mmol) Chromylchlorid, gelöst in 5 mL Hexan, wird zu einer Lösung von 4.96 g (15.7 mmol) 2,7-Dimethyl-2,7-bis(trimethylsilylamino)octan in 50 mL Hexan bei -20°C unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt für vier Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Das Filtrat wird auf 20 mL eingengt und bei -60 °C der Kristallisation überlassen. Der erhaltene rote Feststoff ist ein Gemisch aus einer Vielzahl von Produkten, wie NMR-Untersuchungen zeigen.



***ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichloromolybdän(VI) (78)**

Zu einer Suspension von 6.00 g (29.1 mmol) Na₂MoO₄ in 150 ml DME werden 11.80 g (116.6 mmol) Triethylamin, 25.50 g (234.7 mmol) Trimethylchlorsilan und eine Lösung von 4.20 g (29.1 mmol) 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan in 40 mL DME gegeben. Es wird *ca.* 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die filtrierte Lösung auf *ca.* 50 mL eingengt und bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Man erhält 6.04 g (15.2 mmol) des Produkts als blaßgrünen, kristallinen Feststoff.

Einkristalle werden durch Kristallisation aus DME bei -60 °C gewonnen.

Ausbeute: 52 % (d. Th.)

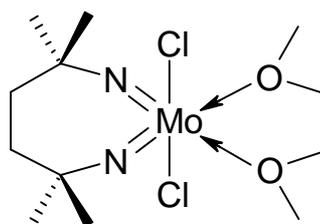
¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.75 (s, 4 H, -OCH₂-); 3.66 (s, 6 H, -OCH₃); 2.30 (s, 4 H, -CH₂-); 1.25 (s, 12 H, -CH₃)

C₁₂H₂₆N₂Cl₂MoO₂
(397.20 g/mol)

ber.: C: 36.14
gef.: C: 36.29

H: 6.44
H: 6.60

N: 7.05
N: 7.14



***ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) (79)**

Zu einer Lösung von 2.90 g (7.82 mmol) *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)-bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) in 30 mL Dichlormethan werden bei 0 °C 15.6 mL (15.6 mmol) einer Bortrichloridlösung (1 M Lösung in Heptan) unter Rühren zugegeben. Man läßt zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt flüchtige

Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird fünf mal mit jeweils 20 mL heißem Hexan extrahiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei 60 °C und 10^{-3} mbar sublimiert. Man erhält 1.20 g (4.56 mmol) des Produkts als schwarzroten kristallinen Feststoff.

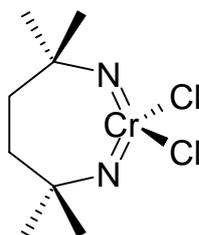
Ausbeute: 58 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 1.97 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 0.77 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 84.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}-$); 40.7 ($-\text{CH}_2-$); 25.7 ($-\text{CH}_3$)

MS (CI) (rel. Int. %) [m/z]: 263 (100) $[\text{M}]^+$

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cr}$	ber.: C: 36.52	H: 6.13	N: 10.65
(263.13 g/mol)	gef.: C: 35.83	H: 5.89	N: 10.96



ansa-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (80)

Zu einer auf -45 °C gekühlten Lösung von 0.94 g (3.57 mmol) *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) in 100 mL Diethylether werden 7.14 mL (7.14 mmol) Benzylmagnesiumchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand vier mal mit jeweils 30 mL Pentan extrahiert. Die Lösung wird auf 40 mL eingengt und bei -60 °C der Kristallisation überlassen. Man erhält 0.95 g (2.54 mmol) des Produkts als roten kristallinen Feststoff.

Von der Verbindung konnten keine reproduzierbaren mikroanalytischen Daten erhalten werden, da sie sich als zu empfindlich erwies.

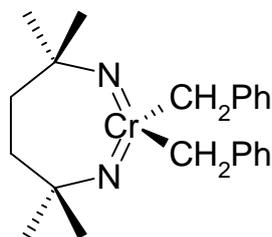
Einkristalle werden direkt aus dem Reaktionskolben isoliert.

Ausbeute: 71 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 7.00 (m, 10 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 2.53 (s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$); 1.83 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 0.99 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 141.0 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ipso}); 130.8 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ortho}); 129.0 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{meta}); 124.9 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{para}); 74.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N-}$); 43.7 ($-\text{CH}_2\text{Ph}$); 40.6 ($-\text{CH}_2-$); 27.4 ($-\text{CH}_3$)

MS (CI) (rel. Int. %) [m/z]: 375 (100) [M] $^+$

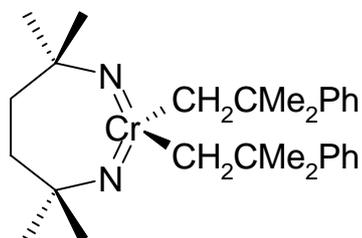


$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cr}$ (374.50 g/mol)

Versuch zur Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)-di-(2-methyl-2-phenylpropyl)chrom(VI) (81)

Zu einer auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.39 g (1.48 mmol) *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dichlorochrom(VI) in 50 mL Diethylether werden 5.92 mL (2.96 mmol) einer 2-Methyl-2-phenylpropylmagnesiumchloridlösung (0.5 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 15 mL Pentan extrahiert. Die Lösung wird auf

15 mL eingengt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Kristallisation überlassen. Es fällt ein brauner Feststoff aus, NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß es sich dabei um ein uneinheitliches Reaktionsprodukt handelt.



***ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)di-chlorochrom(VI) (83)**

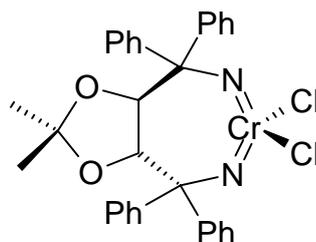
Zu einer Lösung von 0.61 g (0.88 mmol) *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI) in 30 mL Dichlormethan werden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.8 mL (1.8 mmol) einer Bortrichloridlösung (1 M Lösung in Heptan) unter Rühren zugetropft. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit 20 mL Dichlormethan extrahiert und das Lösemittel des Extrakts im Vakuum entfernt. Man isoliert 0.48 g (0.82 mmol) des Produkts, das nicht in analysenreiner Form erhalten werden kann (Die Reinheit beträgt gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum *ca.* 95 %).

Ausbeute: 93 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 6.92-7.57 (m, 20 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 5.87 (s, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 0.77 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2), δ [ppm]: 7.25-7.49 (m, 20 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 5.46 (s, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 0.84 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2), δ [ppm]: 140.2, 140.0 ($-\text{C}_6\text{H}_5$ C_{ipso}); 130.0, 129.3, 129.1, 128.7, 128.3, 128.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$); 109.7 ($-\text{CPh}_2$); 104.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 81.4 ($-\text{CH}$); 26.7 ($-\text{CH}_3$)



$C_{31}H_{28}N_2Cl_2CrO_2$ (583.48 g/mol)

Versuche zur Synthese von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dibenzylchrom(VI) (84)

1. Umsetzung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) mit Benzylmagnesiumchlorid:

Zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.28 g (0.48 mmol) *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) in 30 mL Diethylether werden 0.96 mL (0.96 mmol) einer Benzylmagnesiumchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit jeweils 15 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 5 mL eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der Kristallisation überlassen. Es fällt ein roter öliges Feststoff aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß es sich dabei um ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischem Anteil handelt.

2. Umsetzung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) mit Benzylzinkchlorid:

Zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.62 g (1.06 mmol) *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)dichlorochrom(VI) in 50 mL Diethylether werden 2.12 mL (2.12 mmol) einer Benzylzinkchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im

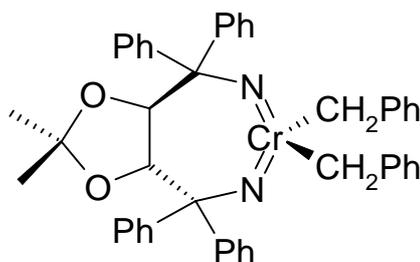
Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit jeweils 20 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 10 mL eingeeengt und bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Es fällt ein gelb-roter Feststoff aus, dabei handelt es sich um die Ausgangsverbindung, *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI).

3. Umsetzung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI) mit Benzylmagnesiumchlorid:

Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 0.50 g (0.72 mmol) *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI) in 50 mL Diethylether werden 1.44 mL (1.44 mmol) einer Benzylmagnesiumchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit jeweils 20 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 10 mL eingeeengt und bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Es fällt ein roter öliger Feststoff aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß es sich dabei um ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit paramagnetischem Anteil handelt.

4. Umsetzung von *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI) mit Benzylzinkchlorid:

Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 0.57 g (0.83 mmol) *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI) in 50 mL Diethylether werden 1.65 mL (1.65 mmol) einer Benzylzinkchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit jeweils 20 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 10 mL eingeeengt und bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Es fällt ein gelb-roter Feststoff aus, dabei handelt es sich um die Ausgangsverbindung, *ansa*-(1,4-Diimido-1,1,4,4-tetraphenyl-2,2-dimethylketylbutyl)bistrimethylsilyloxychrom(VI).



ansa-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI) (85)

Zu einer auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.70 g (1.76 mmol) *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichloromolybdän(VI) in 70 mL Diethylether werden 3.52 mL (3.52 mmol) Benzylmagnesiumchloridlösung (1 M Lösung in Diethylether) langsam zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden rühren und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 20 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 30 mL eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Kristallisation überlassen. Man erhält 0.54 g (1.29 mmol) des Produkts als orangegelben kristallinen Feststoff.

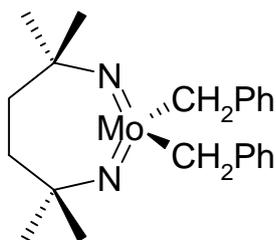
Einkristalle werden durch Kristallisation aus Hexan bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen.

Ausbeute: 73 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 7.00-6.91 (m, 10 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 2.26 (s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$); 1.88 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.08 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 140.7 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ipso}); 129.6 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ortho}); 128.3 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{meta}); 124.7 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{para}); 71.8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 43.7 ($-\text{CH}_2\text{Ph}$); 41.6 ($-\text{CH}_2-$); 28.0 ($-\text{CH}_3$)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Mo}$	ber.: C: 63.15	H: 7.23	N: 6.69
(397.20 g/mol)	gef.: C: 63.13	H: 7.34	N: 6.65



1,3-Bis[di-*tert.*-butyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (87)

Zu einer Lösung von 25.00 g (75.2 mmol) 1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphino)propan¹¹⁷ in 100 mL Toluol werden zunächst 5 mL einer Lösung von 19.00 g (164.9 mmol) Trimethylsilylazid in 50 mL Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 80 °C erwärmt. Bei Einsetzen der Gasentwicklung wird die übrige Trimethylsilylazid-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 80 mL Diethylether extrahiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält 37.00 g (73.0 mmol) eines blaßgelben Feststoffs.

Ausbeute: 97 % (d. Th.)

¹H-NMR (CD₂Cl₂), δ [ppm]: 1.82-1.85 (m, 2 H, -CH₂-); 1.58-1.63 (m, 4 H, -CH₂-); 1.15 (d, J_{PH} = 13.2 Hz, 36 H, -CH₃); -0.04 (s, 18 H, -Si(CH₃)₃)

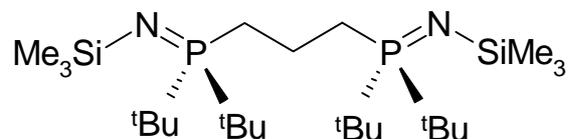
¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.86-1.91 (m, 2 H, -CH₂-); 1.59-1.64 (m, 4 H, -CH₂-); 1.18 (d, ³J_{PH} = 13.3 Hz, 36 H, -CH₃); 0.00 (s, 18 H, -Si(CH₃)₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 36.4 (-C(CH₃)₃); 27.3 (-CH₃); 25.7 (-PCH₂-); 19.0 (-CH₂-); 4.4 (-Si(CH₃)₃)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 26.5 (s)

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂), δ [ppm]: 28.9 (s)

MS (ESI) (rel. Int. %) [m/z]: 507 (100) [M]⁺



C₂₅H₆₀N₂P₂Si₂ (506.88 g/mol)

***ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichloro-
titan(IV) (88)**

Eine Lösung von 4.03 g (7.95 mmol) 1,3-Bis[di-*tert.*-butyl(trimethylsilylimino)-phosphoranyl]propan in 100 mL Toluol wird gleichzeitig mit einer Lösung von 1.51 g (7.96 mmol) TiCl₄ in 100 mL Toluol während drei Stunden gleichmäßig in 250 mL gelinde siedendes Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt.

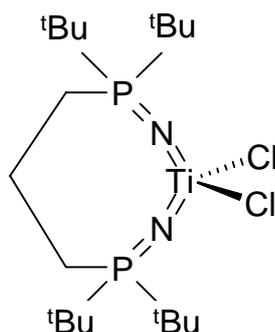
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der aus der Reaktionslösung ausgefallene weiße Niederschlag auf einer Fritte gesammelt und Lösemittelreste im Vakuum entfernt. Weiteres Produkt erhält man durch Einengen des Filtrats. Nach 48 Stunden bei -30 °C fällt weiterer Feststoff aus. Die Gesamtausbeute beträgt 2.54 g (5.30 mmol).

Ausbeute: 67 % (d. Th.)

¹H-NMR (CD₂Cl₂), δ [ppm]: 2.79 (m, 4 H, -CH₂-); 2.32 (m, 2 H, -CH₂-); 1.44 (d, ³J_{PH} = 15.2 Hz, 36 H, -CH₃)

MS (CI) (rel. Int. %) [m/z]: 478 (100) [M-1]⁺

C ₁₉ H ₄₂ N ₂ Cl ₂ P ₂ Ti	ber.: C: 47.61	H: 8.83	N: 5.84
(479.28 g/mol)	gef.: C: 43.33	H: 8.57	N: 6.17



***ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV) (89)**

1.50 g (3.13 mmol) *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) werden in 50 mL Diethylether suspendiert und auf -80 °C gekühlt. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 9.39 ml (9.39 mmol) Benzylmagnesiumchloridlösung (1.0 M Lösung in Diethylether) zugetropft. Man läßt ca. 15 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Reaktionsrückstand wird dreimal mit jeweils 20 mL Toluol extrahiert und das Lösemittel der vereinigten Extrakte im Vakuum entfernt.

Der Extraktionsrückstand wird mit 20 mL Hexan gewaschen und Lösemittelreste anschließend im Vakuum entfernt. Man erhält 0.92 g (1.56 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs.

Von der Verbindung konnten keine reproduzierbaren mikroanalytischen Daten erhalten werden, da sie sich als zu empfindlich erwies.

Einkristalle werden direkt aus dem Reaktionskolben isoliert.

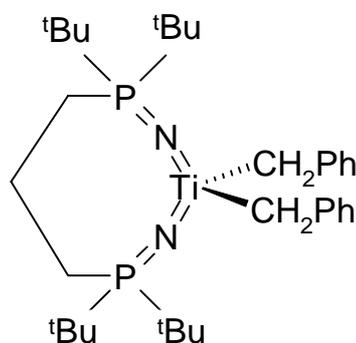
Ausbeute: 50 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 7.38 (m, 4 H, *o*- C_6H_5); 7.27 (m, 4 H, *m*- C_6H_5); 6.90 (m, 2 H, *p*- C_6H_5); 2.88 (s, 4 H, CH_2Ph); 1.34 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$); 0.99 (d, $J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, 36 H, $-\text{CH}_3$)

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8), δ [ppm]: 7.20 (m, 4 H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$); 7.12 (m, 4 H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$); 6.76 (m, 2 H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$); 2.69 (s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$); 1.27 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$); 0.92 (d, $J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, 36 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 151.8 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ipso}); 128.6 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{meta}); 127.6 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ortho}); 120.2 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{para}); 65.6 ($-\text{CH}_2\text{Ph}$); 36.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27.5 ($-\text{CH}_3$); 25.9, 25.5 ($-\text{CH}_2-$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 28.2 (s)



$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}$ (590.65 g/mol)

ansa-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dimethyltitan(IV) (90)

0.43 g (0.90 mmol) *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) werden in 30 mL Diethylether suspendiert und auf -80 °C gekühlt. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 1.68 ml (2.69 mmol) einer Methyllithiumlösung (1.6 M Lösung in Diethylether) zugetropft. Man läßt innerhalb von ca. 15 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Reaktionsrückstand wird zweimal mit jeweils 10 mL Toluol extrahiert und das Lösemittel der vereinigten Extrakte im Vakuum entfernt.

Der Extraktionsrückstand wird mit 20 mL Hexan gewaschen und Lösemittelreste anschließend im Vakuum entfernt. Man erhält 0.32 g (0.73 mmol) eines pulvrigen, schwachgelben Feststoffs.

Von der Verbindung konnten keine reproduzierbaren mikroanalytischen Daten erhalten werden, da sie sich als zu empfindlich erwies.

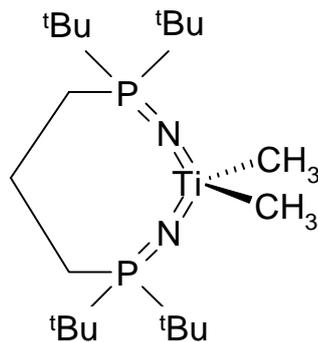
Einkristalle werden direkt aus dem Reaktionskolben isoliert.

Ausbeute: 81 % (d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), δ [ppm]: 1.52-1.10 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$); 1.06 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz 36 H, $-\text{CH}_3$); 0.92 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 37.0 ($-\text{CH}_3$); 35.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27.9 ($-\text{CCH}_3$); 26.3, 25.9 ($-\text{CH}_2-$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6), δ [ppm]: 25.8 (s)

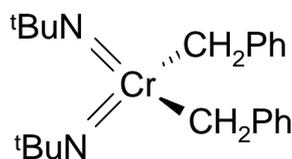


$\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}$ (438.46 g/mol)

5 Zusammenfassung

Eines der großen Ziele in der Polyolefinforschung ist die kontrollierte Copolymerisation polarer Olefine wie Methylmethacrylat (MMA) oder Acrylnitril (AN) mit unpolaren Olefinen wie Ethylen oder Propylen. Bisher ist es lediglich möglich, durch Radikalpolymerisationsverfahren derartige Copolymere zu erhalten, allerdings sind diese Verfahren nur sehr eingeschränkt steuerbar.⁸ Es ist anzunehmen, durch einen tauglichen Katalysator in Kombination mit einem geeigneten Polymerisationsverfahren die Eigenschaften der entsprechenden Polymere in der gewünschten Weise maßschneidern zu können. Denkbar wäre u. a. der Einsatz von Gruppe-4-Metallocenkomplexen als Katalysatoren, die hervorragend geeignet sind zur gezielten Steuerung der Polymereigenschaften bei Polyethylen oder Polypropylen.⁴ Jedoch versagen sie bereits häufig schon bei der Homo-Polymerisation polarer Olefine. Ein wesentlicher Grund dafür ist der ausgeprägt Lewis-acide Charakter dieser Metallkomplexe, infolgedessen kann das katalytische Zentrum von sauerstoffhaltigen Seitengruppen der Monomere blockiert werden.

Die Idee, die dieser Arbeit zugrunde liegt, ist es, auf der Basis gering Lewis-acider Metallkomplexe wirksame Katalysatoren zu entwickeln, die eine hohe Toleranz gegenüber polaren Gruppen aufweisen. Ausgangspunkt ist die Beobachtung von Gibson *et al.*, mit Diimidochrom(VI)-Komplexen (z. B. 5) Ethylen polymerisieren zu können.²⁸ Diese Fähigkeit kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß Diimidochrom(VI)-Fragmente isolobal zu Titanocen-Fragmenten sind.⁶⁹ Entsprechende Titanocenderivate sind sehr gut untersuchte (Pro-)Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.⁴

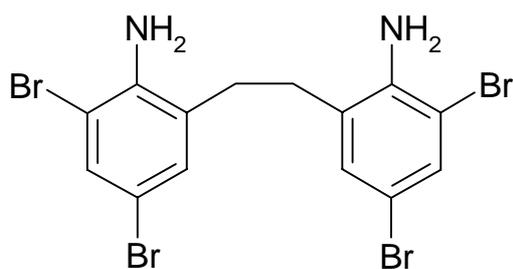


5

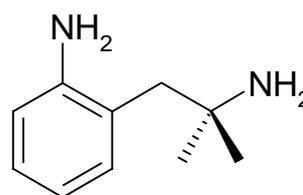
Im Rahmen dieser Arbeit soll festgestellt werden, inwiefern sich Diimidochrom(VI)-Komplexe als Olefinpolymerisationskatalysatoren für polare Monomere eignen. Zudem soll diese bislang sehr kleine Verbindungsklasse um Komplexe mit neuen Diimido-

liganden erweitert werden. Es besteht ein grundsätzliches Interesse an neuen Komplexen, die zu einem besseren Verständnis dieser Verbindungsklasse beitragen. Ein weiteres vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals Diimidochelatliganden an ein Chrom(VI)-Zentrum zu koordinieren. Es sei an dieser Stelle auf die bahnbrechenden Ergebnisse in der Olefinpolymerisation mit *ansa*-Metallocenen hingewiesen. So kann z. B. gezielt Einfluß auf die Mikrostruktur der Polymere genommen werden oder die Aktivität des Katalysators durch den Bißwinkel der Liganden gesteuert werden.⁴

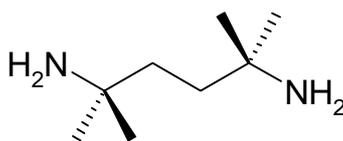
Um chelatisierende Liganden an ein Metallzentrum zu koordinieren, bedarf es zunächst geeigneter Ligandvorstufen. Frühere Arbeiten legen nahe, sterisch anspruchsvolle Liganden auszuwählen, um das reduktionsempfindliche Chrom(VI)-Zentrum stabilisieren zu können.⁹⁵ U. a. wurden folgende Ligandvorstufen für Komplexbildungsreaktionen eingesetzt:



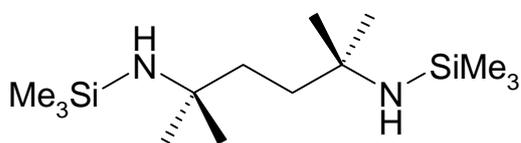
47



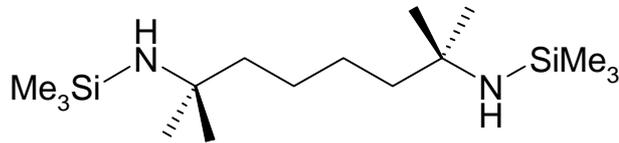
48



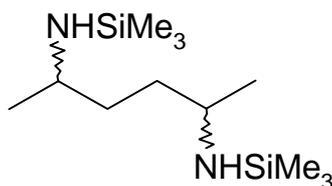
49



50



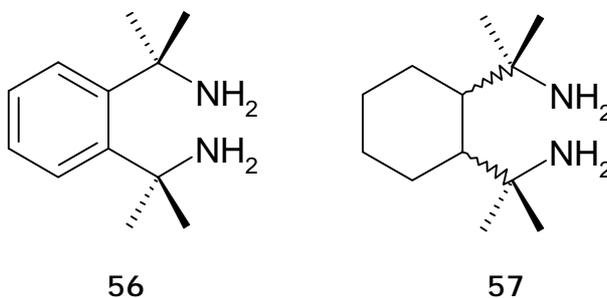
52



54

Nach literaturbekannten Methoden wurden die Diamine **48**^{19, 41} und **49**⁹² als Ligandvorstufen synthetisiert. Das aromatische Diamin **47** wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert. Auch die Silylamine **50**, **52** und **54** konnten neu entwickelt werden. Ein Problem in der Synthese von (primären) Aminen, deren α -Kohlenstoffatom vierfach substituiert ist, besteht darin, daß nur wenige Methoden hierfür bekannt sind. Eine Möglichkeit ist eine Variante der Ritter-Reaktion, die zur Darstellung von **49** aus dem entsprechenden Diol angewendet werden kann.^{92, 98} Es konnte gezeigt werden, daß mit dieser Methode die Diamine **56** und **57** jedoch nicht zugänglich sind. Diese Diamine wären aufgrund ihres rigideren Ligandgerüsts potentiell geeignet, entsprechenden Komplexen dauerhaft eine entsprechende Symmetrie zu verleihen.

Durch die benachbarte Anordnung der funktionellen Gruppen sind allerdings Ringschlußreaktionen bevorzugt. So entsteht aus 1,2-Bis(hydroxy-*iso*-propyl)benzol⁹⁶ (**58**) unter Kondensation von Wasser 1,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-*iso*-benzofuran¹¹⁹ (**61**), siehe Abbildung 3.5 in Kapitel 3.1.1.



Ein weiterer Versuch, entsprechend versteifte Diamine zu entwickeln, führt ebenfalls zu einer Ringschlußreaktion. Es zeigt sich, daß Phthalsäuredinitril mit Methylolithium und Trimethylchlorsilan nicht zum gewünschten 1,2-Bis(trimethylsilylamino-*iso*-propyl)benzol (**63**) reagiert. Durch Kondensation von Hexamethyldisilazan aus der postulierten Zwischenstufe **65** entsteht 1,1,3-Trimethyl-1H-*iso*-indol¹⁰² (**66**) (Abbildung 5.1).

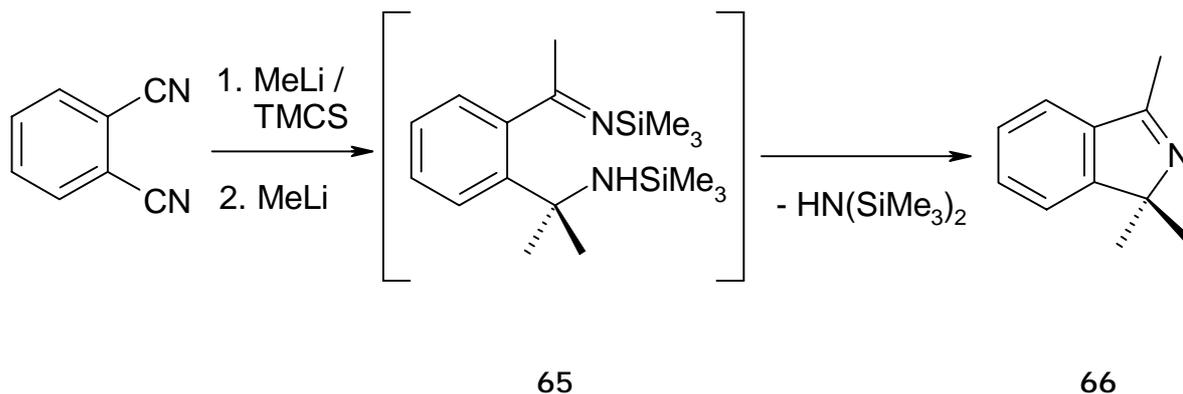


Abb. 5.1 Reaktion von Phthalsäuredinitril mit 1. MeLi / TMCS und 2. MeLi.

Das Ergebnis unterstreicht die schwierige Zugänglichkeit aussichtsreicher Ligandvorstufen für die Synthese von *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexen. Dennoch konnten mit den oben gezeigten Verbindungen 47, 48, 49, 50, 52 und 54 einige vielversprechende Ligandvorstufen für Komplexierungsreaktionen, zum weit überwiegenden Teil erstmalig, dargestellt werden.

Durch die Methode der Transaminierung können die Komplexe 73 und 74 synthetisiert und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden (Abbildungen 5.2 und 5.3).

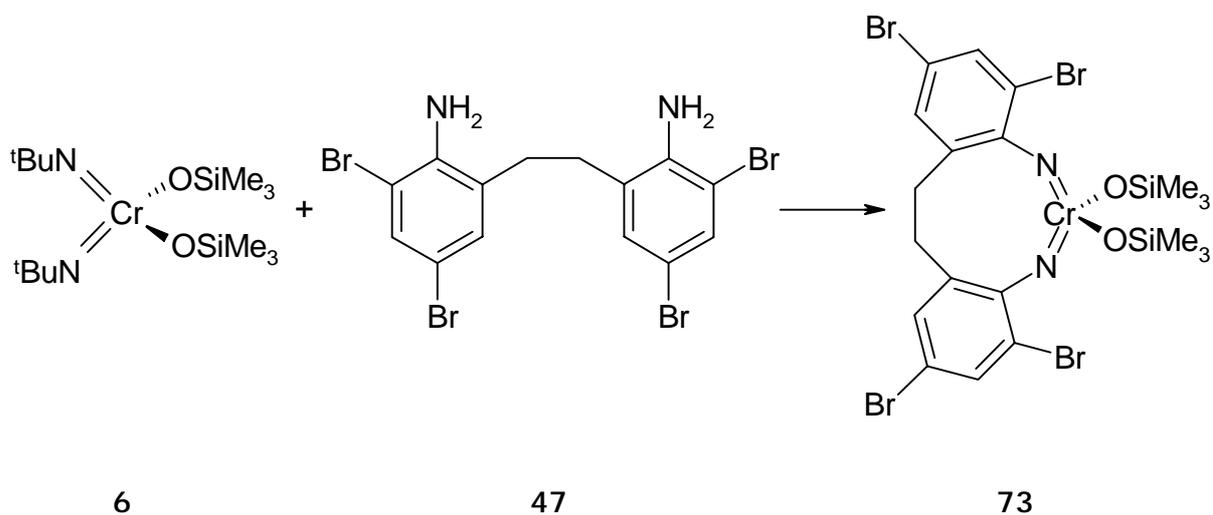


Abb. 5.2 Synthese von Bis(trimethylsilyloxy)[1,2-bis(2-imido-3,6-dibromphenyl)ethylen]-chrom(VI) (73) durch Transaminierung.

Die Substituenten in den *ortho*-Positionen des Liganden sind offenbar für die Bildung von 73 essentiell. Frühere Arbeiten zeigen, daß ein stabiler Komplex ohne

entsprechende Gruppen nicht gebildet wird.⁹⁵ Bemerkenswert ist die Tatsache, daß **4** bei der Umsetzung mit der Ligandvorstufe **47** keinen isolierbaren Chrom(VI)-Komplex hervorbringt.

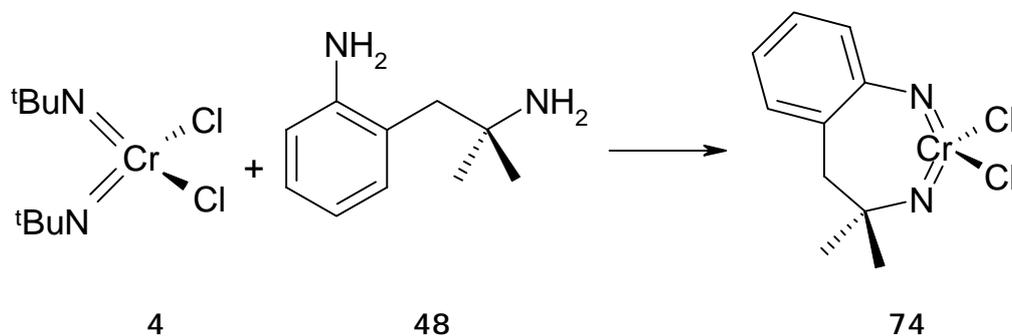


Abb. 5.3 Synthese von Dichloro[1-imido-2-(2-imido-2-methylpropyl)benzol]chrom(VI) (**74**) durch Transaminierung.

Mit dem Disilylamin **50** gelingt die Synthese eines ebenfalls siebengliedrigen Chelatkomplexes durch Reaktion mit Chromylchlorid (Abbildung 5.4).

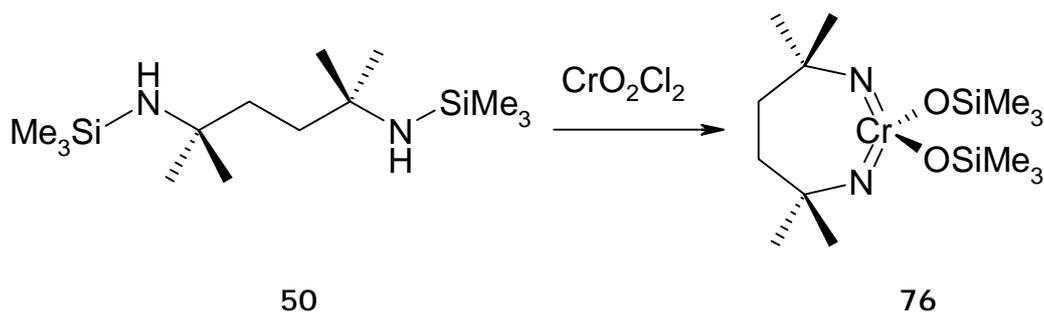


Abb. 5.4 Synthese von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI) (**76**) durch N-Si-Bindungsspaltung.

Von Komplex **76** konnten Einkristalle gewonnen werden. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur bestätigt die Bildung des einkernigen Chelatkomplexes. Damit ist **76** der erste strukturell charakterisierte *ansa*-Diimido-chrom(VI)-Komplex (Abbildung 5.5).

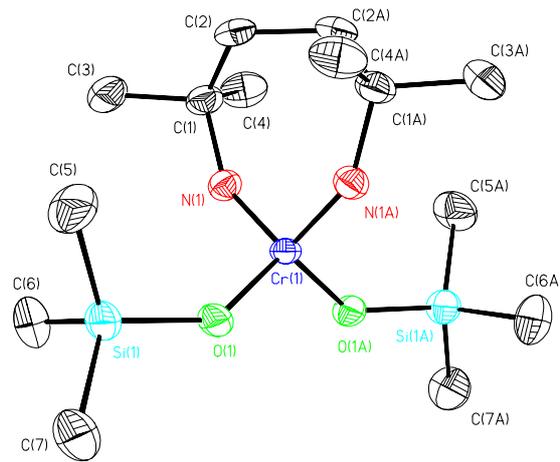


Abb. 5.5 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)-chrom(VI) (**76**) im Kristall.

Um aussichtsreiche (Pro-)Katalysatoren für die Olefinpolymerisation zu erhalten, sollten die Trimethylsilyloxyliganden durch organische Einheiten ausgetauscht werden. Zunächst erhält man durch die Reaktion von **76** mit Bortrichlorid den mit Chloroliganden substituierten Komplex **79**. Dieser wird mit Grignardreagenz umgesetzt, wobei im Falle der Reaktion mit „Neophyl“-Grignard-Reagenz ein uneinheitliches Reaktionsprodukt entsteht. Die Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit **76** führt zur Isolierung des ersten organisch substituierten *ansa*-Diimidochrom(VI)-Komplexes (**80**). Auch von dieser Verbindung (**80**) konnten zur Strukturbestimmung taugliche Einkristalle erhalten werden (Abbildung 5.6).

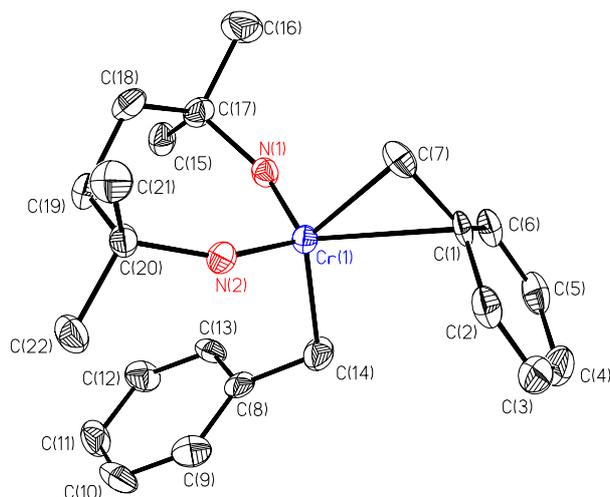


Abb. 5.6 Molekülstruktur von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI) (**80**) im Kristall.

Bei Komplex **80** fällt der unterschiedliche Bindungsmodus der beiden Benzylgruppen auf. Während einer η^1 -gebunden ist, ist der andere η^2 -koordiniert. In Lösung kann dieser Unterschied – auch bei tiefen Temperaturen – nicht beobachtet werden, wie ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen. Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß der Chelatring in Lösung eingeschränkt beweglich ist. Bei Raumtemperatur wird ein einziges, gemittelttes Signal bei 1.82 ppm für die vier Protonen der CH_2CH_2 -Einheit beobachtet, das ist vereinbar mit einer im Zeitmittel C_{2v} -symmetrischen Struktur. Das Singulett zeigt Koaleszenz bei ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ werden zwei getrennte Signale (2 x 2 Linien) bei 1.25 und 2.35 ppm beobachtet. Folglich liegt ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem vor, das man für ein starres C_2 -symmetrische Ligandgerüst erwartet. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion beträgt ca. 48 kJ/mol. Sehr ähnlich sind die Ergebnisse temperaturabhängiger ^1H -NMR-spektroskopischer Studien mit Komplex **76**.

Bei den beiden Komplexen **76** und **80** sind die Winkel innerhalb des Chelatrings außerordentlich klein, was durch die Ringspannung erklärt werden kann. Die Bißwinkel N-Cr-N sind mit $102.83(17)^\circ$ (**76**) und $104.19(16)^\circ$ (**80**) gegenüber dem unverhinkelten Diimidochrom(VI)-Komplex **5** ($116.09(8)^\circ$) deutlich reduziert. Auch die Imidoliganden (Cr-N-C-Winkel) sind mit $147.8(2)^\circ$ (**76**) und $146.8(3)^\circ/147.3(3)^\circ$ (**80**) stärker gewinkelt als bei **5** ($166.07(13)^\circ/160.60(13)^\circ$). Die gewinkelt angeordneten

Imidoliganden in Komplex **76** sollten jedoch nicht zu dem Schluß führen, es handele sich um 4-Elektronendonoren-Imidoliganden. Bei Betrachtung der Bindungslänge Cr(1)-N(1) bzw. Cr(1)-N(1A) zeigt sich mit 1.645(2) Å ein charakteristischer Wert für 6-Elektronendonoren-Imidoliganden.²⁰ Komplex **76** besitzt im Kristall C_2 -Symmetrie, in Lösung wird bei Raumtemperatur jedoch ein einziges Signal für die CH₂CH₂-Einheit im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. Das zeigt, daß diese Symmetrie durch schnelle Ringinversion aufgehoben wird.

Für Polymerisationsversuche wird Komplex **80** ausgewählt, sowie der analoge Molybdän(VI)-Komplex **85**, der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt werden konnte. Um den Einfluß der Imidowinkel auf die Polymerisation untersuchen zu können, wird zum Vergleich ebenfalls der unverhenkelte Chrom(VI)-Komplex **5** untersucht. Alle Polymerisationsergebnisse wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in Kooperation mit dem Arbeitskreis Fink erzielt.^{105, 106, 118} Die Katalysatorsysteme für die Untersuchungen wurden vom Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

In Analogie zu Arbeiten von Gibson *et al.*²⁸ wird aus den Chrom(VI)-Komplexen zunächst durch Zugabe von Tritylborat die kationische Spezies generiert. Der Chelatkomplex zeigt mit 47.3 g/(h mmol bar) eine fast 2.5-fach höhere Aktivität als Komplex **5**. Die gespannte Geometrie wirkt sich also positiv auf die Reaktivität in der Polymerisation aus. Dieses Polymerisationsverfahren unter Voraktivierung des Metallkomplexes führt bei der Polymerisation der polaren Olefine Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat nicht zum Erfolg. Allerdings ist es möglich, durch Zusatz der Diimidokomplexe ohne jegliche Voraktivierung Polymere der drei genannten Monomere zu erhalten.

Dabei zeigt sich, daß **80** in der MMA-Polymerisation etwas stabiler und damit auch langlebiger ist als **5**. Dadurch können höhere Umsätze erzielt werden. Temperaturabhängige Untersuchungen unterstreichen diesen Trend; **80** erzielt die höchsten Umsätze bei 50 °C, während **5** bei 25 °C maximale Umsätze erreicht. Die drei untersuchten Diimidokomplexe **5**, **80** und **85** ermöglichen die Synthese von hauptsächlich syndiotaktischem MMA-Polymer. Die Polydispersitätsindizes (M_w/M_n) sind mit ca. 1,5 für die Chrom(VI)-Komplexe in einem Bereich, der für single-site-Katalysatoren üblich ist.

Bei der Acrylnitrilpolymerisation zeigt sich, daß die beiden Chrom(VI)-Komplexe 5 und 80 hochmolekulares Polymer hervorbringen (ca. 200.000 g/mol), bei Polydispersitätsindizes von ca. 2.2. Der Molybdän(VI)-Komplex 85 erzeugt bei niedrigen Umsätzen geringere Molekulargewichte zwischen 57.000 und 84.000 g/mol. Die AN-Polymere weisen jeweils eine ataktische Mikrostruktur auf.

Die Ergebnisse der Vinylacetatpolymerisation sind für alle untersuchten Metallkomplexe (5, 80, 85) sehr ähnlich. Es wurden Umsätze zwischen 5 und 6 % erzielt. Die Polymerisationsexperimente brachten in allen Fällen ataktisches Polymer hervor.

Neben den beschriebenen Homopolymerisationen gelingt ebenfalls die Copolymerisation von MMA und AN. Dabei zeigt sich, daß, abhängig vom Monomerverhältnis, mit 80 bis zu doppelt so hohe Umsätze erreicht werden wie mit 5. Die durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelte Glasübergangstemperatur belegt die Bildung eines Copolymer. Dieser Befund wird durch IR- sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Da die durch Tritylborat voraktivierten kationischen Komplexe die polaren α -Olefine MMA, AN und VA nicht polymerisieren, kann angenommen werden, daß möglicherweise ein anderer Mechanismus als im Fall der Ethylenpolymerisation vorliegt. Für letztere ist ein Insertionspolymerisationsmechanismus wahrscheinlich. Ionische Polymerisationsmechanismen gelten für die verwendeten Olefine auch aufgrund der Polymercharakteristik als unwahrscheinlich. Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht hauptsächlich die Beobachtung, daß trotz Zugabe äquimolarer Mengen eines Radikalfängers (Ionol), keine abweichenden Polymerisationsergebnisse erzielt werden. Die in Abbildung 2.3 (Kap. 2.1.1) gezeigte Überschreitung der Koordinationszahl 4 durch zusätzliche Koordination eines Pyridins an Diimidochrom(VI)-Komplexe, ebnet möglicherweise den Weg für eine Insertionspolymerisation. Anstelle von Pyridin könnte ein Olefin koordinieren und durch nachfolgende Insertion einen Polymerisationsprozeß auslösen. Es ist jedoch schwierig, diesen Vorschlag zu beweisen. Umsetzungen der Metallkomplexe mit äquimolaren Mengen der Monomere im Mikromaßstab (NMR-Versuche) liefern keine aufschlußreichen Ergebnisse. Daher muß an dieser Stelle festgestellt werden, daß es bisher nicht möglich ist, den Polymerisationsmechanismus aufzuklären.

Die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente lassen die Frage offen, ob die Aktivität der zu den Metallocenen der 4. Gruppe isolobalen Chrom(VI)- und Molybdän(VI)-Komplexfragmente in der Polymerisation polarer Olefine tatsächlich auf ihrem weniger oxophilen Charakter beruht. Denkbar ist ebenfalls, daß ihre Fähigkeit zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen in der Natur der Imidoliganden begründet ist. Um dieser Frage nachzugehen, sollte ein System untersucht werden, dessen Ligandsystem dem des Diimidochromsystems ähnlich ist. Es sollte zudem ebenfalls aktiv in der Olefinpolymerisation sein und idealerweise auf Gruppe-4-Metallverbindungen basieren. Entsprechende Verbindungen stehen zur Verfügung, es handelt sich dabei um Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplexe (24, 25). Sie sind ebenso wie Diimidochrom(VI)-Fragmente isolobal zu Metallocenen der 4. Gruppe (siehe Kapitel 2.2).^{46, 69, 83} Polymerisationsuntersuchungen mit derartigen Komplexen sollten Aufschluß darüber geben, ob die Fähigkeit zur Polymerisation von polaren Olefinen durch Diimidochrom(VI)-Komplexe eher in der Beschaffenheit des Liganden zu suchen ist, oder ob die Wahl des Metallzentrums die entscheidende Rolle spielt.

Durch die Entwicklung von Titan(IV)-Komplexen mit einem chelatisierenden Di(phosphoraniminato)-Ligandsystem könnte zudem untersucht werden, welchen Einfluß eine „Verhenkelung“ auf die Polymerisationseigenschaften entsprechender Komplexe ausüben würde. Ziel ist daher die Entwicklung von einkernigen Komplexen, deren Titan(IV)-Zentrum von einem zweizähligen Di(phosphoraniminato)-Liganden umgeben ist. Reaktionen von entsprechenden zweizähligen Ligandvorstufen mit Gruppe-4-Metallkomplexen führten bisher zu zweikernigen Komplexen oder zu unerwarteten Phosphoraniminotitan(IV)-Komplexen (siehe Kapitel 2.2, Abbildungen 2.19, 2.21).^{59, 61, 62} Durch die Wahl einer geeigneten Ligandvorstufe konnte die Synthese des ersten Titan(IV)-Komplexes mit einem Phosphoraniminato-Chelatliganden gelingen (88), siehe Abbildung 5.7.

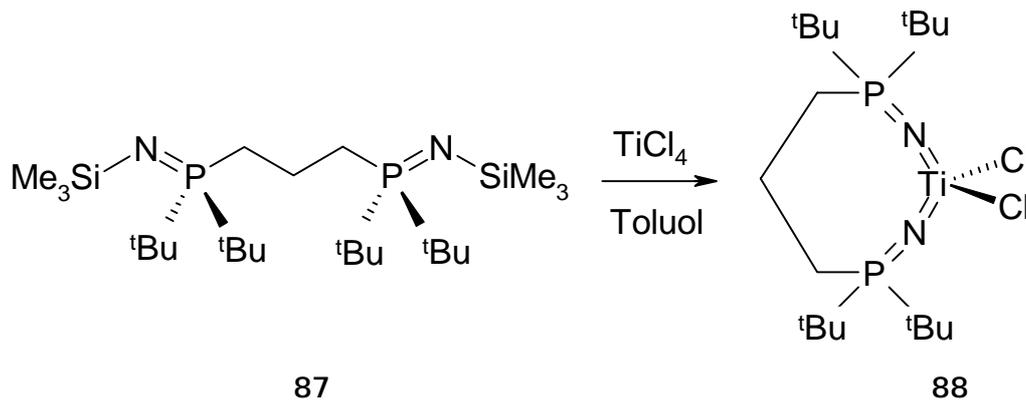


Abb. 5.7 Synthese von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)dichlorotitan(IV) (**88**).

Durch Reaktion von **88** mit Benzylmagnesiumchlorid bzw. Methyllithium werden die entsprechenden organisch substituierten Di(phosphoraniminato)titan(IV)-Komplexe erhalten. Sowohl von dem Benzylsubstituierten (**89**) als auch von dem Methylsubstituierten (**90**) Komplex wurden Einkristalle erhalten. Exemplarisch ist in Abbildung 5.8 der erste Titan(IV)-Komplex mit einem Di(phosphoraniminato)-Chelatliganden (**89**) gezeigt.

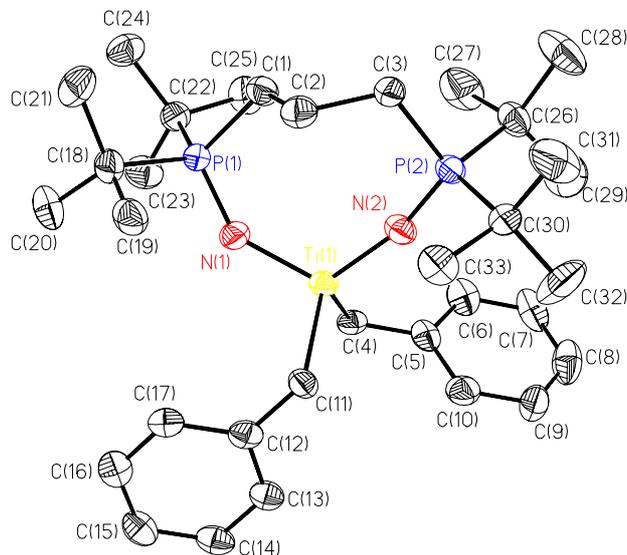


Abb. 5.8 Molekülstruktur von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert.*-butylphosphoraniminato)propyl)di-benzyltitan(IV) (**89**) im Kristall.

Sowohl Komplex **89** als auch Komplex **90** weisen Bindungswinkel und -längen auf, die unverhenkelten Titan(IV)-Phosphoraniminatokomplexen ähnlich sind. Es gibt aufgrund

dieser Beobachtungen keine Anzeichen für ungewöhnliche Ringspannung in den Chelatkomplexen **89** und **90**.

Für die Polymerisationsexperimente wird der zum Dibenzylidiimidochrom(VI)-Komplex (**80**) analoge Dibenzylidphosphoraniminatotitan(IV)-Komplex (**89**) ausgewählt. Dabei zeigt sich, daß, wie zuvor für den Chrom(VI)-Komplex **80**, nach Aktivierung mit Tritylborat die Polymerisation von Acrylnitril (AN) oder Methylmethacrylat (MMA) durch **89** nicht initiiert wird. Ebenso wenig lassen sich AN und MMA mit dem nicht voraktivierten Komplex (**89**) polymerisieren. Daraus kann geschlossen werden, daß die erfolgreiche AN- und MMA-Polymerisation durch den Chrom(VI)-Komplex **80** nicht der Natur des Imido-Ligandsystems zugeschrieben werden kann. Vielmehr scheint die geringere Oxophilie des Metallzentrums im Vergleich zu Gruppe-4-Komplexen entscheidend zu sein. Falls das Ligandsystem der ausschlaggebende Faktor in der Polymerisation der polaren α -Olefine wäre, müßte auch **89** eine entsprechende Polymerisation initiieren können, da das Phosphoraniminato-Ligandsystem dem des Imido-Ligandsystems ähnlich ist. Es steht noch aus, die Unterschiede in der Ethylenpolymerisation von **89** und **90** im Vergleich zu den unverhenkelten Komplexen **24** und **25** in weiteren Untersuchungen festzustellen.

Die dieser Arbeit zugrundeliegende Überlegung, durch Diimido-Gruppe-6-Komplexe, deren Diimido-Metallfragment isolobal zum Di-Cp-Metallfragment der 4. Gruppe ist, die Polymerisation von funktionalisierten α -Olefinen zu ermöglichen, ist aufgegangen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten viele Erkenntnisse bezüglich der Polymerisation polarer α -Olefine mit Gruppe-6-Diimido-Katalysatoren gewonnen werden. Dennoch konnte der Polymerisationsmechanismus noch nicht aufgeklärt werden. Daher sollten weitere Untersuchungen folgen, um die außergewöhnlichen Polymerisationsergebnisse erklären zu können. So wäre es möglich, durch Experimente mit Diimido-Gruppe-6-Komplexen des schwersten Homologen (Wolfram) weitere Erkenntnisse zu gewinnen. Entsprechende Wolfram(VI)-Komplexe sollten erfahrungsgemäß eine noch geringere Polymerisationsaktivität als Molybdän(VI)-Komplexe besitzen. Das könnte Umsetzungen äquimolarer Mengen von Katalysator und polaren α -Olefinen zu definierten Verbindungen begünstigen. Auf diese Weise können eventuell erste Schritte einer Polymerisation nachvollzogen werden.

Anhang

Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten von $[(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{N})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ sind publiziert in:

U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 1177.

Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten aller Strukturen können unter Angabe der Verbindungsnamen, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden.

Dr. H.-G. Stammler
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 25
33615 Bielefeld

Tel.: 0521 / 106-6165

Fax.: 0521 / 106-6026

I. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis-(trimethylsilyloxy)chrom(VI)

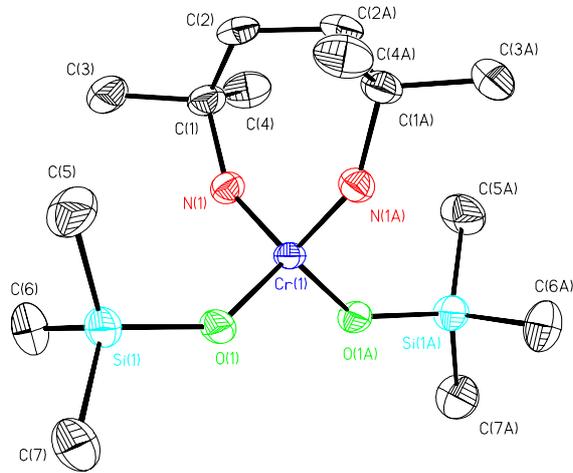


Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)bis(trimethylsilyloxy)chrom(VI).

Identification code	lakol
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₁₄ H ₃₄ Cr N ₂ O ₂ Si ₂
Formula weight	370.61
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	a = 21.031(12) Å alpha = 90° b = 7.631(3) Å beta = 100.20(6)° c = 13.578(5) Å gamma = 90°
Volume	2144.7(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.148 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.650 mm ⁻¹
F(000)	800
Crystal size, colour and habit	0.4 x 0.4 x 0.1 mm ³ , red plates
Theta range for data collection	2.84 to 27.51°
Index ranges	-27<=h<=27, -9<=k<=0, -17<=l<=17

```

Reflections collected / unique      4928 / 2469 [R(int) = 0.0701]
Absorption correction                Empirical from psi-scans
Refinement method                   Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters     2469 / 0 / 101
Goodness-of-fit on F2             1.003
Final R indices [I>2sigma(I)]      R1 = 0.0479, wR2 = 0.0919 [1649]
R indices (all data)                R1 = 0.0887, wR2 = 0.1050
Largest diff. peak and hole         0.310 and -0.354 e. Å-3
remarks

```

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for lako1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	0	927(1)	2500	22(1)
Si(1)	1480(1)	2173(1)	3066(1)	34(1)
O(1)	696(1)	2211(3)	3052(2)	29(1)
N(1)	190(1)	-418(3)	1650(2)	27(1)
C(1)	248(2)	-2219(4)	1324(2)	32(1)
C(2)	287(2)	-3473(4)	2212(2)	36(1)
C(3)	878(2)	-2348(5)	883(3)	46(1)
C(4)	-333(2)	-2592(5)	486(2)	46(1)
C(5)	1832(2)	103(5)	3663(3)	51(1)
C(6)	1656(2)	2326(5)	1766(3)	53(1)
C(7)	1847(2)	4086(5)	3816(3)	54(1)

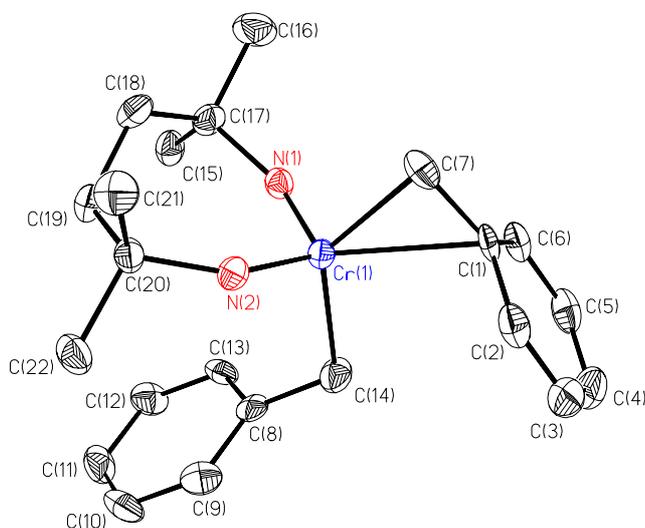
II. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI)

Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylchrom(VI).

Identification code	lako2
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Cr N ₂
Formula weight	374.48
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 8.471(4) Å alpha = 90° b = 16.716(10) Å beta = 100.21(3)° c = 14.781(6) Å gamma = 90°
Volume	2059.9(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.208 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.561 mm ⁻¹
F(000)	800
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.4 x 0.1 mm ³ , orange plates
Theta range for data collection	2.44 to 25.00°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 17

Reflections collected / unique	3886 / 3627 [R(int) = 0.0558]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.478 and 0.429
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3627 / 0 / 230
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1050 [2346]
R indices (all data)	R1 = 0.1084, wR2 = 0.1222
Largest diff. peak and hole	0.358 and -0.285 e. Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for lako2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	8224(1)	8307(1)	6086(1)	18(1)
N(1)	7096(4)	8405(2)	5077(2)	21(1)
N(2)	7669(4)	7454(2)	6467(2)	20(1)
C(1)	8960(5)	9493(2)	7004(3)	21(1)
C(2)	10090(5)	9232(2)	7769(3)	28(1)
C(3)	11671(6)	9441(3)	7862(3)	40(1)
C(4)	12220(5)	9909(3)	7205(3)	40(1)
C(5)	11145(5)	10178(2)	6450(3)	34(1)
C(6)	9541(5)	9966(2)	6347(3)	26(1)
C(7)	7314(5)	9187(2)	6835(3)	27(1)
C(8)	10707(4)	7386(2)	5299(3)	23(1)
C(9)	11265(4)	6657(3)	5685(3)	29(1)
C(10)	11387(5)	5984(3)	5152(3)	33(1)
C(11)	10953(5)	6018(3)	4206(3)	35(1)
C(12)	10405(5)	6743(3)	3804(3)	32(1)
C(13)	10298(4)	7407(2)	4336(3)	24(1)
C(14)	10549(5)	8104(2)	5858(3)	29(1)
C(15)	6087(5)	7884(2)	3529(3)	27(1)
C(16)	4515(5)	8869(3)	4300(3)	39(1)
C(17)	5653(5)	8142(2)	4448(3)	25(1)
C(18)	4838(5)	7463(2)	4909(3)	28(1)
C(19)	5886(4)	6737(2)	5259(2)	24(1)
C(20)	6671(4)	6740(2)	6282(2)	22(1)
C(21)	5426(5)	6742(3)	6928(3)	31(1)
C(22)	7720(5)	5993(2)	6486(3)	30(1)

III. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichlormolybdän(VI)

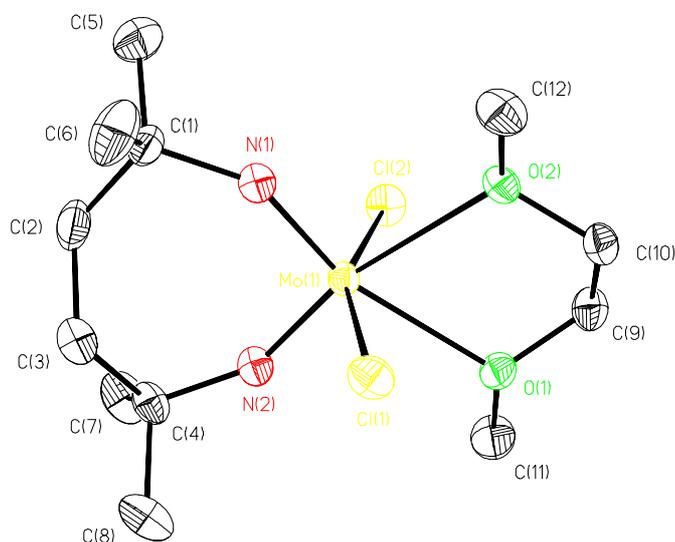


Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)(1,2-dimethoxyethan)dichlormolybdän(VI).

Identification code	lako3
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ Mo N ₂ O ₂
Formula weight	397.19
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic Pbca
Unit cell dimensions	a = 13.443(4) Å alpha = 90° b = 15.764(4) Å beta = 90° c = 16.912(6) Å gamma = 90°
Volume	3583.9(19) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.472 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.030 mm ⁻¹
F(000)	1632
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.3 x 0.2 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	2.33 to 30.01°

Index ranges	0<=h<=18, 0<=k<=22, 0<=l<=23
Reflections collected / unique	5224 / 5224 [R(int) = 0.0000]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.282 and 0.210
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5224 / 0 / 178
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1086 [3316]
R indices (all data)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.1279
Largest diff. peak and hole	0.715 and -1.091 e. Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for lako3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2530(1)	1005(1)	5701(1)	19(1)
Cl(1)	1328(1)	156(1)	6425(1)	28(1)
Cl(2)	3258(1)	1763(1)	4604(1)	30(1)
O(1)	1044(2)	1365(2)	4998(2)	25(1)
O(2)	2148(2)	-36(2)	4707(2)	23(1)
N(1)	3564(3)	452(2)	6022(2)	23(1)
N(2)	2523(3)	1817(2)	6394(2)	24(1)
C(1)	4376(3)	351(3)	6579(3)	26(1)
C(2)	4435(4)	1176(3)	7106(3)	37(1)
C(3)	3515(4)	1445(3)	7548(3)	31(1)
C(4)	2869(4)	2132(3)	7155(3)	26(1)
C(5)	5346(4)	285(4)	6117(3)	42(1)
C(6)	4184(4)	-452(3)	7050(3)	43(1)
C(7)	3376(4)	2986(3)	7027(3)	41(1)
C(8)	1957(4)	2266(3)	7690(3)	42(1)
C(9)	956(3)	952(3)	4238(3)	29(1)
C(10)	1185(3)	29(3)	4352(3)	28(1)
C(11)	709(4)	2237(3)	4972(3)	41(1)
C(12)	2393(4)	-920(3)	4856(3)	32(1)

IV. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI)

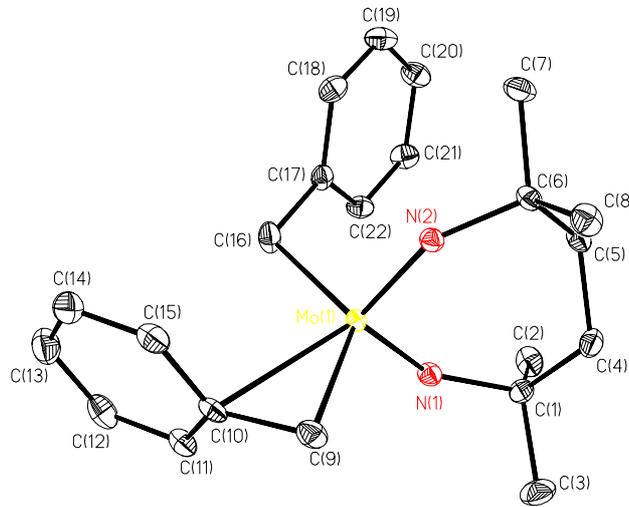


Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(2,5-Diimido-2,5-dimethylhexyl)dibenzylmolybdän(VI).

Identification code	lako5
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Mo N ₂
Formula weight	418.42
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 8.4600(10) Å alpha = 90.0000(14)° b = 16.7250(2) Å beta = 99.5490(16)° c = 14.7170(3) Å gamma = 90.0000(12)°
Volume	2053.51(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.353 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.645 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size, colour and habit	0.40 x 0.38 x 0.25 mm ³ , Colourless
Irregular	

Theta range for data collection	2.73 to 35.00°
Index ranges	-13<=h<=13, -26<=k<=26, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	62984 / 9031 [R(int) = 0.0400]
Completeness to theta = 35.00	97.1%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9095 and 0.8818
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9031 / 0 / 346
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0472 [7686]
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0499
Largest diff. peak and hole	0.485 and -0.600 e. Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for lako5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	-1783(1)	3326(1)	6095(1)	9(1)
N(2)	-2410(1)	2418(1)	6484(1)	12(1)
N(1)	-2970(1)	3416(1)	5019(1)	13(1)
C(1)	-4375(1)	3126(1)	4402(1)	15(1)
C(2)	-3894(2)	2858(1)	3496(1)	19(1)
C(3)	-5558(2)	3823(1)	4227(1)	24(1)
C(4)	-5164(1)	2448(1)	4882(1)	16(1)
C(5)	-4104(1)	1728(1)	5224(1)	15(1)
C(6)	-3396(1)	1709(1)	6261(1)	13(1)
C(7)	-2332(1)	969(1)	6451(1)	18(1)
C(8)	-4681(1)	1689(1)	6877(1)	18(1)
C(9)	-2611(1)	4274(1)	6908(1)	17(1)
C(10)	-946(1)	4551(1)	7056(1)	14(1)
C(11)	-347(1)	5006(1)	6382(1)	17(1)
C(12)	1274(2)	5179(1)	6469(1)	22(1)
C(13)	2338(2)	4895(1)	7216(1)	26(1)
C(14)	1776(2)	4440(1)	7885(1)	23(1)
C(15)	164(1)	4265(1)	7803(1)	18(1)
C(16)	662(1)	3110(1)	5850(1)	18(1)
C(17)	770(1)	2388(1)	5276(1)	14(1)
C(18)	1262(1)	1650(1)	5670(1)	17(1)
C(19)	1337(1)	976(1)	5131(1)	20(1)
C(20)	921(1)	1022(1)	4182(1)	20(1)
C(21)	442(1)	1750(1)	3777(1)	18(1)
C(22)	370(1)	2424(1)	4317(1)	16(1)

V. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert*-butylphosphoraniminato)propyl)-dibenzyltitan(IV)

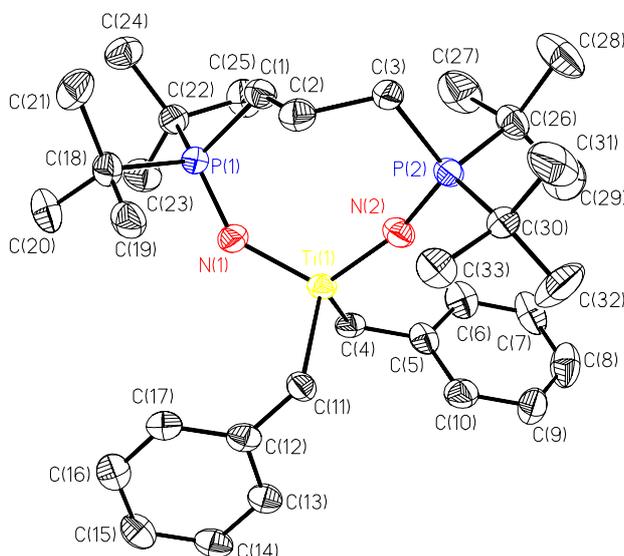


Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert*-butylphosphoraniminato)propyl)dibenzyltitan(IV).

Identification code	lako6
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C _{31.94} H _{54.94} C _{10.15} N ₂ P ₂ Ti
Formula weight	582.22
Temperature	103(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a
Unit cell dimensions	a = 17.6750(4) Å alpha = 90° b = 16.6950(4) Å beta = 90° c = 23.0070(6) Å gamma = 90°
Volume	6789.0(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.139 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.380 mm ⁻¹
F(000)	2521
Crystal size, colour and habit	0.11 x 0.07 x 0.07 mm ³ , Colourless needles

Theta range for data collection	3.02 to 25.03°
Index ranges	-20<=h<=20, -19<=k<=19, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	11301 / 5962 [R(int) = 0.0579]
Completeness to theta = 25.03	99.6%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9739 and 0.9594
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5962 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1057 [3812]
R indices (all data)	R1 = 0.0962, wR2 = 0.1226
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.254 e. Å ⁻³
remarks	Fehlordnung C(4)-C(10):Cl(1)[92:8], C(11)-C(17):Cl(2)[93:7]

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for lako6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1463(1)	7248(1)	2482(1)	25(1)
P(1)	1969(1)	5952(1)	1525(1)	28(1)
P(2)	2888(1)	6635(1)	3334(1)	27(1)
N(1)	1514(1)	6670(2)	1811(1)	32(1)
N(2)	2142(1)	6949(2)	3028(1)	32(1)
C(1)	2700(2)	5574(2)	1999(1)	32(1)
C(2)	3308(2)	6172(2)	2190(1)	35(1)
C(3)	3512(2)	6072(2)	2841(1)	30(1)
C(4)	329(3)	7243(3)	2829(2)	29(1)
C(5)	262(2)	7411(2)	3444(1)	32(1)
C(6)	24(2)	6842(3)	3846(2)	43(1)
C(7)	-32(2)	7013(3)	4442(2)	47(1)
C(8)	162(2)	7764(3)	4635(2)	54(1)
C(9)	405(2)	8338(3)	4254(2)	48(1)
C(10)	447(2)	8168(2)	3669(2)	41(1)
Cl(1)	275(9)	6943(8)	2814(7)	30(4)
C(11)	1678(2)	8476(2)	2229(2)	30(1)
C(12)	1139(2)	8826(2)	1813(2)	31(1)
C(13)	551(2)	9330(2)	1993(2)	33(1)
C(14)	46(2)	9658(2)	1604(2)	38(1)
C(15)	106(2)	9501(2)	1014(2)	38(1)
C(16)	678(2)	8996(2)	827(2)	39(1)
C(17)	1175(2)	8670(2)	1211(2)	34(1)

C1(2)	1683(9)	8638(9)	2452(7)	32(5)
C(18)	2431(2)	6280(2)	834(1)	37(1)
C(19)	2846(2)	7069(2)	954(1)	40(1)
C(20)	1816(2)	6435(2)	378(1)	50(1)
C(21)	3021(2)	5674(2)	609(2)	48(1)
C(22)	1312(2)	5082(2)	1421(1)	33(1)
C(23)	554(2)	5382(2)	1178(2)	47(1)
C(24)	1626(2)	4409(2)	1034(2)	46(1)
C(25)	1153(2)	4735(2)	2022(2)	46(1)
C(26)	2638(2)	5925(2)	3926(1)	38(1)
C(27)	2155(2)	5271(2)	3643(2)	62(1)
C(28)	3325(2)	5533(3)	4214(2)	64(1)
C(29)	2146(2)	6343(3)	4384(2)	62(1)
C(30)	3472(2)	7504(2)	3573(1)	33(1)
C(31)	4251(2)	7276(2)	3813(2)	71(1)
C(32)	3039(3)	8005(2)	4018(2)	73(1)
C(33)	3588(2)	8027(2)	3033(1)	39(1)

VI. Kristallstrukturdaten von *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert*-butylphosphoraniminato)propyl)-dimethyltitan(IV)

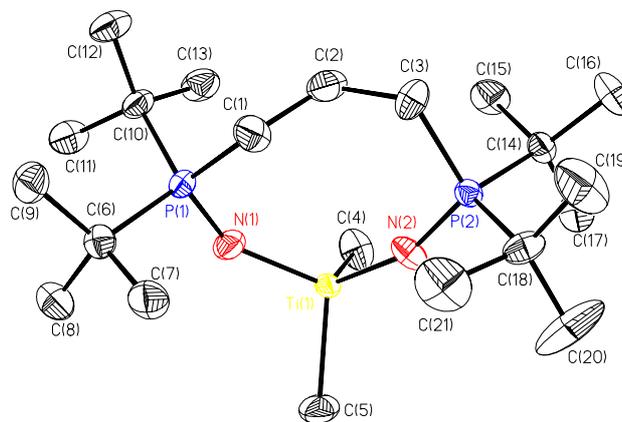


Table 1: Crystal data and structure refinement for *ansa*-(1,3-Bis-(di-*tert*-butylphosphoraniminato)propyl)dimethyltitan(IV).

Identification code	uli17
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₁ H ₄₈ N ₂ P ₂ Ti
Formula weight	438.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Orthorhombic P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.77800(10) Å alpha = 90° b = 17.1110(2) Å beta = 90° c = 17.4480(3) Å gamma = 90°
Volume	2620.70(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.111 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.456 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size, colour and habit Irregular	0.25 x 0.17 x 0.10 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	3.29 to 24.99°
Index ranges	-10<=h<=10, -20<=k<=20, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	4565 / 4565 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 24.99	98.5%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9558 and 0.8944
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4565 / 0 / 249
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0938 [4433]
R indices (all data)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0956
Absolute structure parameter	-0.01(3)
Largest diff. peak and hole	0.872 and -0.359 e. Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for uli17. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	877(1)	5172(1)	7596(1)	21(1)
P(1)	-742(1)	5825(1)	9124(1)	25(1)
P(2)	1409(1)	6999(1)	7001(1)	21(1)
N(1)	-161(3)	5210(2)	8508(1)	34(1)
N(2)	1475(3)	6113(1)	7229(1)	32(1)
C(1)	-324(3)	6824(2)	8846(2)	36(1)
C(2)	-1012(4)	7095(2)	8070(2)	38(1)

C(3)	141(3)	7580(2)	7624(2)	35(1)
C(4)	-618(5)	4690(2)	6763(2)	44(1)
C(5)	2741(4)	4385(2)	7708(2)	44(1)
C(6)	318(3)	5691(2)	10043(2)	27(1)
C(7)	1975(4)	5962(2)	9904(2)	39(1)
C(8)	399(4)	4817(2)	10235(2)	39(1)
C(9)	-361(4)	6147(2)	10717(2)	37(1)
C(10)	-2849(3)	5745(2)	9238(2)	29(1)
C(11)	-3249(4)	4995(2)	9681(2)	38(1)
C(12)	-3564(4)	6457(2)	9636(2)	37(1)
C(13)	-3535(4)	5645(2)	8434(2)	41(1)
C(14)	544(3)	7118(2)	6030(2)	26(1)
C(15)	-1140(4)	6878(2)	6107(2)	39(1)
C(16)	625(4)	7961(2)	5725(2)	41(1)
C(17)	1299(4)	6554(2)	5469(2)	37(1)
C(18)	3315(3)	7462(2)	7098(2)	31(1)
C(19)	3323(5)	8341(2)	7004(3)	63(1)
C(20)	4451(4)	7007(4)	6619(3)	80(2)
C(21)	3770(5)	7310(2)	7950(2)	57(1)

VII. Kristallstrukturdaten von 1,1,3-Trimethyl-1H-*iso*-indol

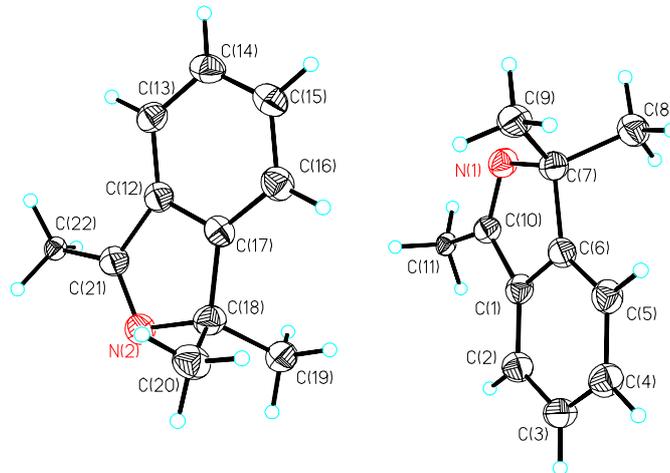


Table 1: Crystal data and structure refinement for 1,1,3-Trimethyl-1H-*iso*-indol.

Identification code	lako8
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ N ₂
Formula weight	318.45
Temperature	100(2) K

Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 8.9530(4) Å alpha = 71.551(3)° b = 10.1090(5) Å beta = 79.236(3)° c = 11.4860(8) Å gamma = 66.702(3)°
Volume	903.45(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.171 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹
F(000)	344
Crystal size, colour and habit needles	0.28 x 0.13 x 0.08 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	3.00 to 25.00°
Index ranges	-10<=h<=10, -11<=k<=11, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	9020 / 2867 [R(int) = 0.042]
Completeness to theta = 25.00	90.1%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9946 and 0.9811
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2867 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1755 [2168]
R indices (all data)	R1 = 0.0922, wR2 = 0.1960
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.683 e.Å ⁻³
remarks	

Table 2: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for lako8. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	36(3)	8859(3)	6658(2)	29(1)
C(1)	2576(4)	7808(3)	7454(3)	27(1)
C(2)	4246(4)	7227(3)	7579(3)	30(1)
C(3)	4759(4)	6821(4)	8754(3)	33(1)
C(4)	3639(4)	6980(4)	9764(3)	33(1)
C(5)	1979(4)	7555(3)	9626(3)	30(1)
C(6)	1458(3)	7970(3)	8455(3)	26(1)

C(7)	-241(4)	8662(3)	8005(3)	28(1)
C(8)	-1145(4)	10191(4)	8258(3)	34(1)
C(9)	-1221(4)	7645(4)	8572(3)	33(1)
C(10)	1604(3)	8397(3)	6373(3)	27(1)
C(11)	2289(3)	8402(3)	5215(2)	18(1)
N(2)	4144(3)	1583(3)	5871(2)	29(1)
C(12)	1332(3)	2739(3)	5839(3)	26(1)
C(13)	-260(4)	3287(3)	5518(3)	29(1)
C(14)	-1467(4)	4121(3)	6225(3)	31(1)
C(15)	-1076(4)	4387(3)	7220(3)	32(1)
C(16)	529(4)	3833(4)	7536(3)	31(1)
C(17)	1729(4)	3001(3)	6837(3)	26(1)
C(18)	3554(4)	2252(4)	6929(3)	30(1)
C(19)	4351(4)	3384(4)	6812(3)	34(1)
C(20)	3960(4)	1008(4)	8124(3)	35(1)
C(21)	2882(4)	1853(3)	5305(3)	27(1)
C(22)	2958(3)	1423(3)	4278(2)	17(1)

Literatur

- 1 H.-G. Elias, *Große Moleküle*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985, S. 11.
- 2 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, 1955, 67, 541.
- 3 a) G. Natta, *Angew. Chem.*, 1956, 68, 393; b) G. Natta, *Angew. Chem.*, 1964, 76, 553.
- 4 a) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1413; b) C. Janiak, in *Metallocenes*, Vol. 2, Eds. A. Togni, R. Halterman, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 547-623; c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 255; d) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 1995, 107, 1255; e) *Ziegler Catalysts*, Ed. G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, Springer, Berlin, 1995.
- 5 *Eur. Chem. News*, 1997, 1637.
- 6 W. Kaminsky, A. Bark, R. Spiehl, N. Möller-Lindenhof, S. Niedoba, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation, Proc. Int. Symp., Hamburg*, Eds. W. Kaminsky und H. Sinn, 1987, S. 291.
- 7 a) K. W. Doak in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. H. F. Mark, John Wiley and Sons, New York, 1986, Vol. 6, S. 386; b) J. F. Hagman, J. W. Crary in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Eds. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York, 1985, Vol. 1, S. 325.
- 8 L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1479.
- 9 U. Klabunde, S. D. Iittel, *J. Mol. Catal.*, 1987, 41, 123.
- 10 L. K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6414.
- 11 L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 267.
- 12 S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 888.
- 13 H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules*, 1993, 26, 7134.
- 14 a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 1998, 849; b) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4049; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. Wass, *Angew. Chem.*, 1999, 111, 448.
- 15 W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 235.

- 16 S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1169.
- 17 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, I. R. Little, E. L. Marshall, M. H. Ribeiro da Costa, S. Mastroianni, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 591, 78.
- 18 D. Jan, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, K. A. Rufanov, N. A. Ustynyuk, D. N. Gourevitch, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 5695.
- 19 U. Siemeling, T. Türk, W. W. Schoeller, C. Redshaw, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 4738.
- 20 W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- 21 E. W. Jandciu, P. Legzdins, W. S. McNeil, B. O. Patrick, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 1809.
- 22 F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 867.
- 23 D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.*, 1994, 42, 239.
- 24 W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 1980, 9, 777.
- 25 N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics*, 1990, 9, 774.
- 26 a) A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 53; b) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1398.
- 27 M. P. Coles, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, P. A. Polrelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 1963.
- 28 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1709.
- 29 A. S. Batsanov, K. B. Dillon, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, L. J. Sequeira, J. Wen Yao, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 631, 181.
- 30 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Polyhedron*, 1995, 14, 2455.
- 31 M. P. Coles, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron*, 1998, 17, 2483.
- 32 A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1990, 9, 2625.
- 33 W.-H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 9, 2051.
- 34 A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 2111.

- 35 a) M. L. H. Green, G. Hogarth, P. C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3781; b) G. D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2539; c) G. Hogarth, P. C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 399, 149.
- 36 a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3875; b) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldmann, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1423; c) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldmann, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Y. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. T. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics*, 1990, 9, 2262.
- 37 B. L. Haymore, E. A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2063.
- 38 a) H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Kai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 2287; b) V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1607.
- 39 C. Y. Chou, J. C. Huffmann, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1184.
- 40 G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1062.
- 41 T. Türk, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1996.
- 42 V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, U. Siemeling, T. Türk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4513.
- 43 E. Kretzschmar, *Dissertation*, Universität Marburg, 2000.
- 44 E. A. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 2381.
- 45 D. Seebach, M. Hayakawa, J. Sakaki, W. B. Schweizer, *Tetrahedron*, 1993, 49, 1711.
- 46 D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics*, 1999, 18, 2046.
- 47 F. Guérin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics*, 2000, 19, 2994.
- 48 A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, 625, 892.
- 49 K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 182, 19.

- 50 D. Nussjär, F. Weller, A. Neuhaus, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *615*, 86.
- 51 K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 707.
- 52 W. Kolitsch, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1970**, *25b*, 1080.
- 53 I. Schmidt, U. Kynast, J. Hanich, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39b*, 1248.
- 54 R. Dübgen, U. Müller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, *471*, 89.
- 55 O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 2000.
- 56 U. Siemeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, O. Kuhnert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 825.
- 57 H. W. Roesky, J. Liebermann, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 1641.
- 58 K. V. Katti, U. Seseke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 814.
- 59 M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3329.
- 60 J.-S. Li, M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1035.
- 61 M. J. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L. A. Gerrard, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 822.
- 62 R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2210.
- 63 V. C. Gibson, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 37.
- 64 R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5*, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette, Pergamon, New York, **1991**, Kapitel 9.3.
- 65 a) G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8378; b) G. C. Bazan, R. R. Schrock, H.-N. Cho, V. C. Gibson, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 4495.
- 66 Strem Chemicals Inc.
- 67 a) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3800; b) N. B. Bespalova, M. A. Bovina, M. B. Sergeeva, V. G. Zaikin, *Russ. Chem. Bull.*, **1994**, *43*, 1425; c) L. R. Sita, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 656.
- 68 a) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9856; b) J. P. Morken, M. T. Didiuk, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1994, 116, 3123; c) O. Fujimura, G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 4029.
- 69 a) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 6728; b) D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neill, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 9, 739; c) D. S. Williams, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *Organometallics*, 1993, 12, 4560; d) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.*, 1994, 106, 1328.
- 70 A. Clark, *Catal. Rev.*, 1969, 3, 145.
- 71 a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics*, 1994, 13, 2235; b) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics*, 1993, 12, 633; c) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, 14, 807.
- 72 a) V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, D. C. R. Hockless, *Polyhedron*, 1986, 8, 1819; b) U. Siemeling, V. C. Gibson, *J. Organomet. Chem.*, 1992, 426, C5; c) A. D. Poole, V. C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 237.
- 73 M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polym. Bull.*, 1994, 33, 529.
- 74 D. M. Antonelli, A. Leins, J. M. Stryker, *Organometallics*, 1997, 16, 2500.
- 75 H. Deng, T. Shiono, K. Soga, *Macromolecules*, 1995, 28, 3067.
- 76 S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5460.
- 77 J. P. Hogan, R. L. Banks, U. S. Patent 2.825.721, 1958; b) J. P. Hogan, *J. Poly. Sci. A*, 1970, 8, 2637.
- 78 K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 15.
- 79 V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 827.
- 80 V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 1651.
- 81 W.-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics*, 1998, 17, 4541.
- 82 R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, 1997, 16, 1511.
- 83 D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics*, 1999, 18, 2046.

- 84 a) F. L. Phillips, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1448; b) N. Mronga, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1983, 502, 35.
- 85 a) I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Brooklyn, New York, 1991; b) J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, Stuttgart, 1994; c) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1397; d) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 2745, 2474, 2480; e) R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 1966, 22, 521.
- 86 a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 1982, 94, 725; b) R. Hoffmann, *Science*, 1981, 211, 995.
- 87 a) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics*, 1998, 17, 933; b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5517; c) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 154.
- 88 *CD Römpp*, 9. erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Eds. J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- 89 V. G. Hinrichsen, *Angew. Makromol. Chemie*, 1971, 20, 121.
- 90 U. S. P. 3.040.007, 1976, Standard Oil Comp. (Ohio), B. E. Giddings, J. M. Eggett, *Chem. Abstr.*, 1977, 87, 202.527.
- 91 DOS 2.614.674, 1976, JCJ, B. N. Hendy, *Chem. Abstr.*, 1976, 85, 193.319
- 92 W. Duismann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 1978, 111, 596.
- 93 N. Moyano, J. Frydman, G. Buldain, O. Ruiz, R. B. Frydman, *Journal of Medicinal Chemistry*, 1990, 33, 1969.
- 94 E. Scortanu, A. A. Caraculacu, G. Caraculacu, I. Agherghinei, *Eur. Polym. J.*, 1993, 29, 999.
- 95 L. Kölling, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 1997.
- 96 G. Q. Shi, S. Cottens, S. A. Shiba, M. Schlosser, *Tetrahedron*, 1992, 48, 10569.
- 97 J. Wolinsky, M. Senyck, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 3950.
- 98 J. J. Ritter, J. Kalish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 4048.
- 99 A. I. Meyers, B. J. Betrus, N. K. Ralhan, K. Babu Rao, *J. Heterocyclic Chem.*, 1964, 1, 13.
- 100 L-H. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 9, 231.
- 101 J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, 960.
- 102 B. Pugin, G. Ramos, F. Spindler, *Eur. Pat. Appl.*, 1989, EP 301457.
- 103 U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 1177.

- 104 Private Mitteilung Prof. Dr. Sundermeyer.
- 105 E. Kaminsky, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 2001.
- 106 A. Kiefer, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 2001.
- 107 a) L. Zhu, N. M. Kostić, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 335, 395; b) J. W. Lauher,
R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1729.
- 108 T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1972, 45, 1104.
- 109 V. R. Jensen, K. J. Børve, *Organometallics*, 2001, 20, 616.
- 110 A. Gandini, H. Cheradame, *Adv. Polym. Sci.*, 1980, 34/35, 1.
- 111 E. J. Goethals, M. A. Ulegels, *Polym. Bull.*, 1981, 4, 521.
- 112 T. Nishikubo, T. Ichijyo, T. Takoha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1133.
- 113 H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, 6. Aufl., Wiley-VCH, 1999.
- 114 J. Trekoval, D. Lim, *J. Polym. Sci. Part C*, 1964, 4, 333.
- 115 D. Braun, *Macromol. Chem.*, 1962, 51, 15.
- 116 Persönliche Mitteilung von A. Kiefer, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
- 117 N. Carr, B. J. Dunne, L. Mole, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *Chem. Soc., Dalton
Trans.*, 1991, 863.
- 118 Persönliche Mitteilung, A.Kiefer
- 119 G. Haefelinger, M. Marb, *New J. Chem.*, 1987, 11, 401.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Kölling
Vorname: Lars
Geburtsdatum: 30.04.1971
Geburtsort: Senne I jetzt Bielefeld
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1977 – 1981 Grundschule Am Homersen (Bielefeld)
1981 – 1990 Gymnasium Heepen (Bielefeld)

Wehr-/Zivildienst

07/1990 – 04/1991 Grundwehrdienst in Westertimke (Grundausbldg. in Goslar)
04/1991 – 09/1991 Zivildienst in Bielefeld (Städt. Krankenanstalten)

Hochschulstudium

10/1991 Erstimmatrikulation an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
11/1993 mündliche Diplomvorprüfung
04/1995 – 07/1995 Forschungsaufenthalt in England am Queen Mary and Westfield College (London)
11/1996 mündliche Diplomprüfung
01/1997 - 08/1997 Diplomarbeit zum Thema: „Zur Synthese von Chromkomplexen mit Bis(imido)-Chelatliganden“
08/1997 Diplom
08/1997 – 08/2001 Experimentelle Arbeiten im des Dissertationsvorhabens zum Thema „Synthese von Diimidochrom(VI)- und Diphosphoraniminatotitan(IV)-Chelatkomplexen Metallocenalternative Katalysatoren für die Olefinpolymerisation“