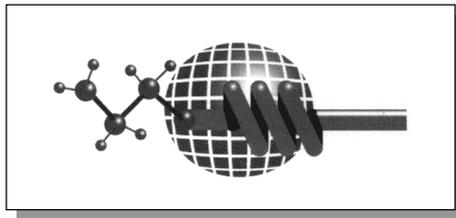


Dialkylaminoethyl- und Trifluorpropyl- funktionalisierte Metallocene der Elemente Titan und Zirconium

Synthese, Struktur und Polymerisationseigenschaften



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

vorgelegt von
Timo Hagemeister
aus Detmold

Bielefeld 2005

1. Gutachter:

Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter:

Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung:

Gewidmet meinen Eltern und Sandra.
Sie gaben mir Kraft durch ihr bloßes Sein.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2000 bis Januar 2005 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Jutzi an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Jutzi danke ich für die außerordentlich interessante Themenstellung sowie zahlreiche Anregungen und Diskussionen. Des weiteren bedanke ich mich herzlich für das vorbehaltlos entgegengebrachte Vertrauen und die stete finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. K.-P. Mester für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau B. Michel für die Durchführung der CHN-Analysen und Herrn Dr. M. Letzel sowie Herrn Dipl.-Ing. E. Westermeier für die Messung der Massenspektren. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. H.-G. Stammler, Frau A. Stammler und Frau B. Neumann für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Darüber hinaus gilt mein Dank Frau H. Niermann für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten. Ferner möchte ich den Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Dr. L. Weber für ihre Hilfsbereitschaft danken.

Bei der Firma Basell Polyolefine GmbH (Frankfurt a. M.) und namentlich Herrn Dr. M. O. Kristen bedanke ich mich für die Ausführung der GPC-Analytik ebenso wie bei den Firmen BASF-AG (Ludwigshafen) und Witco-GmbH (Bergkamen) für großzügige Chemikalienspenden.

Den Herren Kay Fehling, Marcel Ahijado, Ulf Struckmeier und Sascha Rothfeld danke ich für die im Rahmen ihrer sechswöchigen chemischen Vertiefungskurse erbrachten Leistungen.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises und Herrn PD Dr. T. Braun für ihre ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und für das vorzügliche Arbeitsklima.

Timo Hagemester, Januar 2005.

Inhalt

Vorwort	1
Kapitel 1: Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene – Potentielle Vorstufen chiraler <i>ansa</i>-Metallocene	
1.1. Einleitung	9
1.2. Bisheriger Kenntnisstand	
1.2.1. Donorfunktionalisierte <i>bent</i> -Sandwichkomplexe der Gruppe-4-Elemente	10
1.2.2. Amino-funktionalisierte <i>ansa</i> -Metallocene der Gruppe-4-Elemente	13
1.2.3. Stereoisomerie und alternative Synthesestrategien	19
1.3. Ergebnisse und Diskussion	
1.3.1. Synthese und strukturelle Eigenschaften Silicium-verbrückter Dialkylaminoethyl-funktionalisierter Indene	22
1.3.2. Silicium-verbrückte Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene als potentielle Vorstufen chiraler <i>ansa</i> -Metallocene	28
1.3.3. Fazit	35
1.4. Experimenteller Teil	
1.4.1. Allgemeines	37
1.4.2. Silicium-verbrückte Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene	39
1.4.3. Chirale <i>ansa</i> -Zirconocene	49
1.5. Literatur & Anmerkungen	54

Kapitel 2: Beiträge zu Reduktionschemie und Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden (M = Ti, Zr)	
2.1. Einleitung	61
2.2. Bisheriger Kenntnisstand	
2.2.1. <i>Bent</i> -Sandwichkomplexe der Elemente Titan und Zirconium	63
2.2.2. Gruppe-4-Metallocene mit niedervalentem Zentralmetall	64
2.3. Ergebnisse und Diskussion	
2.3.1. Synthese molekularer Spezies mit niedervalenten Gruppe-4-Metallen	67
2.3.2. Studien zum Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden (M = Ti, Zr)	72
2.3.3. Fazit	76
2.4. Experimenteller Teil	
2.4.1. Allgemeines	77
2.4.2. Gruppe-4-Metallocene mit niedervalentem Zentralmetall	79
2.4.3. Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden	84
2.5. Literatur & Anmerkungen	86

Kapitel 3: Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene: Realisierung einer MAO-freien Olefinpolymerisation?

3.1. Einleitung	91
3.2. Bisheriger Kenntnisstand	
3.2.1. Metallocen-katalysierte Polymerisation von Olefinen	93
3.2.2. Molekulargewichtsverteilungen	95
3.2.3. Mechanismus und Methylalumoxan	96
3.2.4. Stabilisierung von Zirconocenium-Ionen durch Fluor	100
3.2.5. Sekundäre Wechselwirkungen	103
3.3. Ergebnisse und Diskussion	
3.3.1. Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene: Synthese, Struktur und Reaktivität	106
3.3.2. Methylalumoxan-aktivierte Polymerisation von Ethylen	119
3.3.3. Fazit	124
3.4. Experimenteller Teil	
3.4.1. Allgemeines	125
3.4.2. Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene	127
3.4.3. Polymerisation von Ethylen	135
3.5. Literatur & Anmerkungen	138

Kapitel 4:	Zusammenfassung & Perspektiven	145
4.1.	Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene – Potentielle Vorstufen chiraler <i>ansa</i> -Metallocene	146
4.2.	Reduktionschemie und Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden	149
4.3.	Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene	151
Anhang		
A.1.	Kristallstrukturdaten von (R,R)-[Bis(3,3'-(2-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-ethyl)indenyl)]dimethylsilan	156
A.2.	Kristallstrukturdaten von 1,2-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)-cyclopentadien	164
A.3.	Kristallstrukturdaten von 1,1'-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)-zirconocendichlorid	169

Abkürzungen und Begriffe

A	Anion	Abb.	Abbildung
<i>ansa</i>	lat.: Henkel	BE	Bindungsenergie
<i>bent</i>	gewinkelt	ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, C ₄ H ₉
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, C ₄ H ₉	Ber.	berechnet
Bz	Benzyl, C ₇ H ₇	Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
D	Donor	DA	Donor-Akzeptor
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuß	DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan	DNA	deoxyribonucleic acid
Et	Ethyl	Et ₂ O	Diethylether
FI			<i>Fluorinated Phenoxy-Imine Chelate Ligand</i>
GC(MS)			Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gef.	gefunden	GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	<i>High-Density Polyethylene</i>	ICI	<i>Imperial Chemical Industries</i>
IR	Infrarot-Spektroskopie	η	Haptizität
h	Stunde(n)	L	Neutralligand
LDPE	<i>Low-Density Polyethylene</i>	LLDPE	<i>Linear Low-Density Polyethylene</i>
min	Minute(n)	Mio	Millionen
M	Metall	MAO	Methylalumoxan
mbar	Millibar	Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie	NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
p.A.	<i>pro analysi</i>	PD	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen	PP	Polypropylen
^a PP	ataktisches Polypropylen	ⁱ PP	isotaktisches Polypropylen
^s PP	syndiotaktisches Polypropylen	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl, C ₃ H ₇
<i>rac</i>	<i>racemo</i>	R	organischer Substituent
RSA	Röntgenstrukturanalyse	RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle	<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran	TMS	Tetramethylsilan
VE	Valenzelektronen	WCA	<i>Weakly Coordinating Anion</i>
xs	Überschuß	Zers.	Zersetzung

Spektroskopische Symbole

Kernresonanzspektroskopie

b	breit
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
J	Betrag der Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
pt	pseudo-Triplett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

Infrarotspektroskopie

br	verbreitert
m	mittelstark
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
s	stark
vs	sehr stark
w	schwach

Massenspektrometrie

EI	Elektronenstoß-Ionisation
M^+	Molekül-Ion
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis

Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:

Publikationen:

'Chiral Silicon-bridged 2-(*N,N*-Dialkylamino)ethyl-substituted Indenes as Potential Precursors for *ansa*-Zirconocenes'

T. Hagemeister, P. Jutzi, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1255.

Posterbeiträge:

'Zirconocenes with Pendant Trifluoropropyl Groups - Potential Olefin Polymerisation Precatalysts'

T. Hagemeister, P. Jutzi, T. Braun, 3rd RSC Fluorine Subject Group Postgraduate Meeting, St. Andrews, UK, 2003, Poster P5.

'Dialkylaminoethyl-Substituted *ansa*-Zirconocenes: Switchable Precatalysts for Olefin Polymerisation'

T. Hagemeister, P. Jutzi, C. Müller, T. Braun, Dalton Discussion 6, Organometallic Chemistry and Catalysis, York, UK, 2003, Poster P.24.

'Trifluoropropyl-Substituted Zirconocenes: Novel Polymerisation Precatalysts'

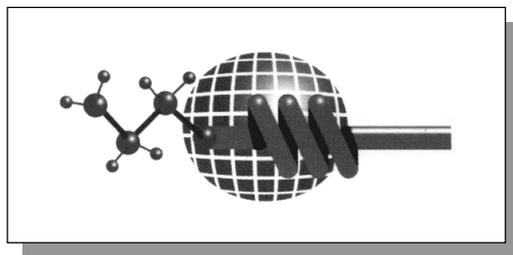
P. Jutzi, T. Hagemeister, T. Braun, 12. GDCh-Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Marburg, 2004, Poster P 030.

Vorträge:

'Zirconocenes with Pendant Trifluoropropyl Groups: Novel Polymerisation Precatalysts'

T. Hagemeister, P. Jutzi, T. Braun, 11. Deutscher Fluortag, Schmitten/Taunus, 2004, Vortrag V-4.

Vorwort



Die Katalyse chemischer Reaktionen (gr.: *katalysis* = Auflösung) stellt ein ubiquitäres Konzept im naturwissenschaftlichen Weltbild dar, welches zum Verständnis bedeutender Prozesse in der Natur, der Industrie und im Laboratorium von essentieller Bedeutung ist. Insbesondere die Aktivierung kinetisch stabilisierter Moleküle durch Metalle ermöglicht mittels einer Herabsetzung der Aktivierungsenthalpie die Ausbildung neuer kovalenter Bindungen, die im unkatalysierten Reaktionsverlauf unter gegebenen Bedingungen nicht realisierbar wären. Notwendige Kriterien eines katalytischen Reaktionscyclus sind die Regenerierung der aktiven Zentren und deren hinreichende Lebensdauer, so daß letztlich die Beschleunigung einer Reaktion ohne den Verbrauch des Katalysators erfolgt. Auf diese Weise leisten industriell eingesetzte Katalysatoren einen massiven Beitrag zur Reduzierung von Produktionskosten sowie zur Schonung der ökologischen Systeme im allgemeinen und von Rohstoff-Ressourcen im besonderen. Insgesamt tragen sie zu mehr als 15 % des Wertes aller in den Industrieländern hergestellten Produkte bei. Die Grundlage zahlreicher Prozesse bilden heterogene Katalysatorsysteme, die sich nicht in gleicher Phase mit den Reaktanden befinden. Die Vorgänge auf molekularer Ebene laufen hierbei in der Regel an Oberflächen mit verschiedenartigen katalytisch aktiven Zentren ab. Sie sind zudem von hoher Komplexität und daher oftmals noch nicht im Detail verstanden. Dagegen eröffnet der Einsatz löslicher metallorganischer Verbindungen die Option zur Homogenkatalyse. Hier erlaubt die gezielte elektronische wie sterische Maßschneidung der durchweg gleichartigen katalytischen Spezies eine exakte mechanistische Aufklärung und die Steuerung von Produktselektivitäten. Da prinzipiell jedes Molekül ein aktives Zentrum darstellt, übersteigen die Aktivitäten optimierter metallorganischer Systeme häufig selbige tradierter Heterogenkatalysatoren um ein Vielfaches.

Einer der industriell bedeutsamsten katalysierten Prozesse ist die Polymerisation von Olefinen (= Ölbildner) zu Polyolefinen (Abb. 1). Diese Reaktion erfordert zunächst das Aufbrechen der π -Bindung im Monomer, wozu im Falle des einfachsten Olefins Ethylen eine Reaktionsenthalpie von +260 kJ/mol aufgewendet werden muß. Die anschließende Knüpfung einer neuen C-C- σ -Bindung setzt hingegen den Enthalpiebetrag von -365 kJ/mol frei. In Summe bedeutet dies eine exotherme Reaktion mit einer Bilanz von $\Delta H = -105$ kJ/mol. Der Entropieterm ΔS ist hingegen negativ, so daß dem Polymerisationsprozeß insgesamt eine positive freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ entgegenwirkt.

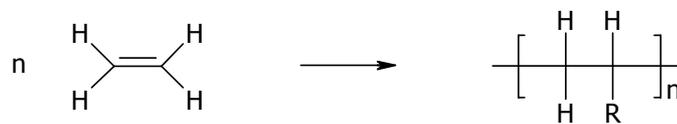


Abb. 1: Polymerisation monomerer Olefine zu Polymeren.

Im Jahre 1999 wurden weltweit über 73 Mio Tonnen Polyolefine produziert, die auf Ethylen und Propylen als Monomeren basieren.¹ Darüber hinaus sind weiter steigende Produktionszahlen zu erwarten, da ihre herausragenden Materialeigenschaften, ihre energieeffiziente Produktion und ihr hohes Recyclingpotential zur Verdrängung zahlreicher anderer Kunststoffe führen werden (Abb. 2).

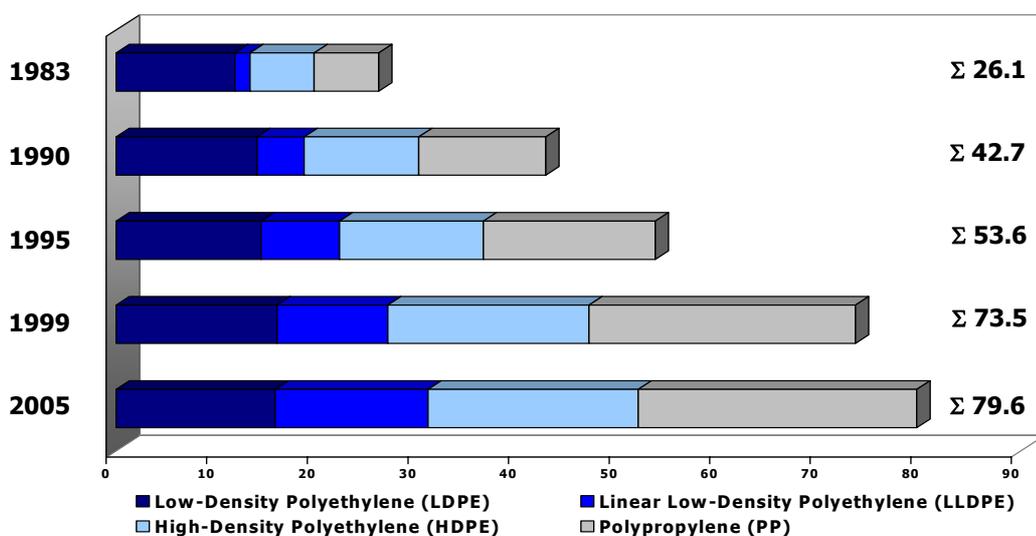


Abb. 2: Weltproduktion an Polyolefinen in Mio Tonnen.

Neben der radikalischen Polymerisation von Olefinen spielen Verknüpfungsreaktionen unter Verwendung metallorganischer Katalysatoren eine herausragende Rolle. Die Geburtsstunde der metallorganischen Koordinationspolymerisation ist Karl Zieglers Entdeckung der "Aufbaureaktion" im Jahre 1953, deren Weiterentwicklung 1955 zum Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren führte. Dieser auf dem Katalysatorsystem Titan-tetrachlorid/Diethylaluminiumchlorid beruhende Prozeß liefert bei Raumtemperatur und Normaldruck streng lineares Polyethylen (HDPE). Im gleichen Jahr gelang Guilio Natta auf analoge Weise die Darstellung von Polypropylen (PP), so daß beide Verfahren die Grundlage der klassischen Ziegler-Natta-Katalyse bilden.² Während es sich hierbei jeweils um heterogen-katalytische Prozesse handelt, hat in der Folgezeit die homogene Polymerisationskatalyse auf Basis metallorganischer Komplexe entscheidend an Bedeutung gewonnen. Als Zentralmetalle finden hierbei zahlreiche Elemente des d- und f-Blocks Verwendung, eine exponierte Stellung nehmen jedoch die Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe der vierten Gruppe des Periodensystems ein (Abb 3).

The periodic table shows the following color-coded groups and properties:

- Hauptgruppe I:** Gas (H¹)
- Hauptgruppe II:** Flüssigkeit (Br¹)
- Hauptgruppe III:** Feststoff (Mg¹)
- Hauptgruppe IV:** Nichtmetall (C)
- Hauptgruppe V:** Halbmetall (Si)
- Hauptgruppe VI:** Metall (Al)
- Hauptgruppe VII:** Alle Isotope dieses Elements sind radioaktiv (*).
- Hauptgruppe VIII:** (No specific property listed)

Legend for element symbols:

- Protonenzahl (Ordnungszahl): 5
- Elektronegativität: 2,0
- Elementname: B
- Atommasse in u ($\mu = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg): 10,81
- Elementsymbol: B

Key elements highlighted in blue (catalytically relevant): Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Pt, Ir, Os, Ir, Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ru, Mo, Nb, Zr, Ti.

Abb. 3: Katalytisch relevante Metalle in der Olefinpolymerisation.

Die Metallocene der Elemente Titan, Zirconium und Hafnium zeichnen sich zum einen durch ihre bemerkenswerten katalytischen Fähigkeiten, zum anderen durch ihre häufig beobachtete kinetische Inertheit sowie ihre thermodynamische Stabilität aus, die durch eine starke Metall-Ligand-Bindung (Synergismus von σ - und π -Bindung) bedingt ist.³

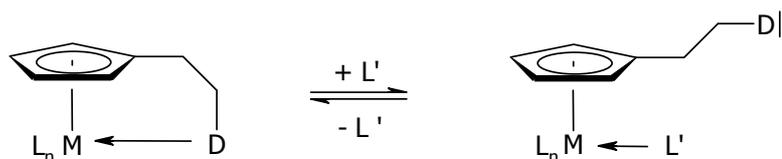


Abb. 5: Reversibilität einer intramolekularen Koordination.

Auf diesem Wege kann allgemein die temporäre Stabilisierung hochreaktiver Zwischenstufen erfolgen. So ist im Falle einer polymerisationsaktiven, kationischen Metallocenium-Spezies (Abb. 6) die Unterdrückung von Neben- und Zersetzungsreaktionen wie der β -Hydrid-Eliminierung und die Erhöhung der Lebensdauer von Katalysatoren denkbar.⁶

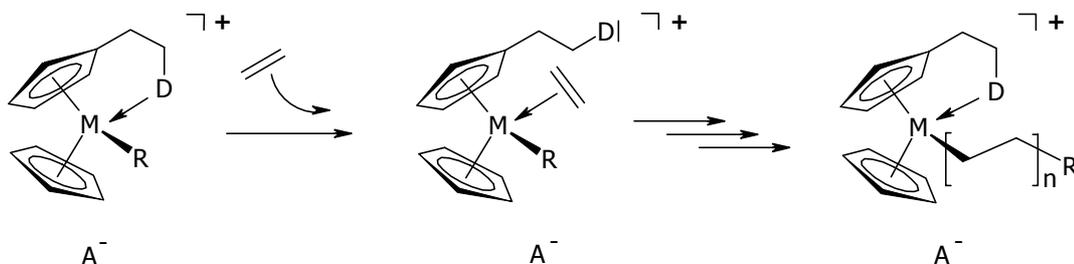


Abb. 6: Temporäre Stabilisierung einer katalytisch aktiven Spezies durch reversible intramolekulare Koordination.

Insbesondere die Amino-funktionalisierten Systeme bieten hochinteressante Optionen in der Prozeßführung sowie zur Steuerung der Polymercharakteristika. So erlauben sie prinzipiell eine Heterogenisierung des homogenen Präkatalysators, dessen effektives Recycling und die Modifikation von Löslichkeiten.⁷ Schaltbare Katalysatorsysteme mit Dialkylaminoethyl-Seitenketten zeigen darüber hinaus Temperatur-kontrollierte allosterische Effekte, als deren Konsequenz wahlweise höher- oder niedermolekulare Polymerprodukte zugänglich sind respektive Gemische aus beiden.⁸ Lediglich eine Kombination dieser spezifischen Eigenschaften mit der Möglichkeit zur stereoselektiven Polymerisation von α -Olefinen, deren Grundlage chirale *ansa*-Metallocene bilden, hat bis dato nicht stattgefunden.

Steuernde Einflüsse basieren in der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation zumeist auf sterischen Effekten, somit folglich auf *repulsiven* nichtbindenden Wechselwirkungen. Jüngst wurden jedoch neben theoretischen Betrachtungen⁹ auch erstmals experimentelle Belege vorgestellt, in denen die Beeinflussung von Polymerparametern wie der Molekulargewichtsverteilung mit Hilfe *attraktiver* Wechselwirkungen gelingt.¹⁰ Es handelt sich hierbei um C-H...F-C-Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen partiell fluorierten Einheiten der Ligand-Peripherie von Nicht-Metallocen-Systemen und Wasserstoffatomen der wachsenden Polymerkette ausgebildet werden. Daneben bieten aliphatisch gebundene Fluoratome aufgrund ihrer schwach ausgeprägten Lewis-Basizität *a priori* günstige Voraussetzungen zur Realisierung von hemilabilem Koordinationsverhalten im beschriebenen Sinne. Trotz des offensichtlichen Potentials dieser neuartigen Strategien hinsichtlich der Stabilisierung reaktiver Intermediate und der Konstruktion neuer Polymerarchitekturen ist deren Übertragung auf Metallocen-basierte Katalysatorsysteme bislang nicht gelungen.

Die vorliegende Dissertation hat Untersuchungen zur Synthese, zum Bildungsmechanismus sowie zu den strukturellen und katalytischen Eigenschaften verschiedener Typen von donorfunktionalisierten Gruppe-4-Metallocenen zum Inhalt. So werden in **Kapitel 1** maßgeschneiderte Ligandsysteme auf Indenyl-Basis vorgestellt; die Bildungsweise der abgeleiteten chiralen *ansa*-Zirconocene, welche den Weg zur isospezifischen Polymerisation von α -Olefinen mit für Dialkylaminoethyl-substituierte Systeme typischen Prozeßoptionen eröffnen können, wird im Detail illustriert. **Kapitel 2** beschäftigt sich systematisch mit dem Verhalten etablierter Dialkylaminoethyl-funktionalisierter *bent*-Sandwich-Komplexe der Elemente Titan und Zirconium in reduktiven und hydrolytischen Reaktionsführungen. Zur Herausstellung des Einflusses der Donor-Funktionalitäten werden vergleichend die bezüglich ihrer Hydrolysechemie nur fragmentarisch erschlossenen Grundkörper Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid untersucht. **Kapitel 3** vollzieht den Übergang zu einer neuartigen Verbindungsklasse von Metallocen-Präkatalysatoren mit partiell fluorierten Liganden. Besonderes Augenmerk gilt hier dem Koordinationsverhalten der Trifluorpropyl-Seitenketten sowie deren Auswirkungen auf die katalytische Aktivität und die Molekulargewichtsverteilung in der MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen.

Literatur

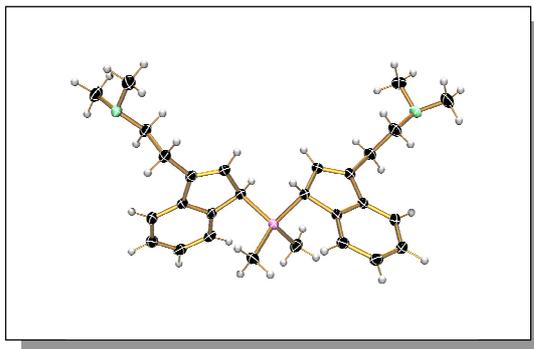
Titelbild: Omnipräsente Polymere. N. Hall in *The Age of the Molecule*, The Royal Society of Chemistry, London, **1999**.

- [1] (a) M. Balsam, C. Lach, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, *3*, 338.
(b) W. Kaminsky, *Spektrum der Wissenschaft – Digest: Moderne Chemie II* **2000**, 55.
(c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [2] (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.
(b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
(c) G. Natta, P. Pino, M. Mazzanti, V. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
(d) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- [3] D.M.P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry Bd. 3*, (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**.
- [4] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [5] (a) J.C. Leblanc, C. Moise, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, C43.
(b) Q. Huang, Y. Quian, *Synthesis* **1987**, 910.
(c) Y. Quian, G. Li, W. Chen, B. Li, X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 185.
(d) T.J. Clark, T.A. Nile, D. McPhail, A. McPhail, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1804.
(e) G. Erker, R. Aul, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1301.
(f) P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Synthesis* **1993**, 684.
- [6] (a) T. Redeker, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1997**.
(b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1509.

- (c) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 4135.
- (d) P. Jutzi, T. Redeker, *Organometallics* **1997**, *16*, 1343.
- [7] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663.
- [8] C. Müller, D. Lilge, M.O. Kristen, P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 800.
- [9] I. Hyla-Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3411.
- [10] (a) S.C.F. Kui, N. Zhu, M.C.W. Chan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1666.
(b) M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396.

Kapitel 1

Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene – Potentielle Vorstufen chiraler *ansa*-Metallocene



1.1. Einleitung

Zahlreiche Forschungsarbeiten haben derzeit die Synthese donorfunktionalisierter Cyclopentadiene zum Gegenstand; diese dienen zumeist als Vorstufen für entsprechende Komplexe mit Elementen des s-, p-, d- und f-Blocks.¹ Im Gegensatz dazu fanden bislang nur wenige donorsubstituierte Verbindungen mit expandiertem π -System Eingang in die Literatur.²

Von gesteigertem Interesse sind in diesem Zusammenhang Derivate des Indens, da sie als Folge einer Verbrückung zweier C₅-Perimeter vielversprechende Substrate für die Synthese chiraler *ansa*-Metallocene darstellen. Insbesondere *ansa*-Metallocene der Gruppe-4-Metalle Titan und Zirconium spielen wichtige Rollen in vielfältigen stöchiometrischen Reaktionen der Organischen Chemie, wie etwa der Hydrierung,³ Epoxidierung⁴ und Isomerisierung⁵ von Olefinen, der Allylierung von Aldehyden⁶ und der Reduktion von Ketonen.⁷ Weiterhin finden sie als Katalysatoren Anwendung in Diels-Alder-Reaktionen,⁸ Hydroaminierungen⁹ und in der dehydrierenden Phenylsilan-Oligomerisation.¹⁰ Ihre weitreichendste Bedeutung hat diese Verbindungsklasse jedoch zweifelsfrei im Einsatz als Präkatalysatoren in der Metallocen-katalysierten Polymerisation von Olefinen erlangt.

Durch gezielte Gestaltung der Koordinationssphäre am jeweiligen Zentralmetall ist eine Maßschneidung dieser *single-site*-Präkatalysatoren möglich; so lassen sich in der Polymerisationskatalyse Polymerparameter wie beispielsweise stereochemische Mikrostruktur (Taktizität), Molekulargewichtsverteilung, Kristallinität und Comonomereinbau schon auf der Ebene des Präkatalysators steuern. Darüber hinaus erlauben Dialkylaminoethyl-substituierte Gruppe-4-*ansa*-Metallocene die Heterogenisierung des homogenen Präkatalysators durch eine Fixierung der Amino-Funktionalitäten an Lewis- oder Brønsted-acide Oberflächen.¹¹ Dramatisch erhöhte Löslichkeiten in polaren Solventien bis hin zu Wasser (!) und ein effektives Recycling der Präkatalysatoren durch herkömmliche Extraktionsmethoden sind als Folge einer Quarternisierung der Amino-Gruppen realisierbar.¹² Neuartige schaltbare Katalysatorsysteme zeigen einen Temperatur-kontrollierten allosterischen Effekt, der auf einer reversiblen Koordination der Donorfunktionalität an den Cokatalysator MAO beruht. Als Konsequenz sind wahlweise höher- oder niedermolekulare Polymerprodukte zugänglich oder ein Gemisch aus beiden.¹³

Das folgende Kapitel beschreibt die Synthese und die strukturellen Eigenschaften chiraler, Silicium-verbrückter Inden-Derivate, die Dialkylaminoethyl-Substituenten tragen. Regioselektive Reaktionen sind hierbei unumgänglich, um die Bildung von Gemischen verschiedener Stellungsisomere zu verhindern. Der Einsatz dieser maßgeschneiderten Verbindungen als Vorstufen entsprechender Gruppe-4-*ansa*-Metallocene wird im Detail illustriert.

1.2. Bisheriger Kenntnisstand

1.2.1. Donorfunktionalisierte *bent*-Sandwichkomplexe der Gruppe-4-Elemente

Während unsubstituierte Gruppe-4-Metallocendihalogenide bereits 1953 von Wilkinson und Cotton beschrieben wurden¹⁴ und seither immense industrielle Relevanz als Präkatalysatoren in der homogenen, MAO-aktivierten Ethylen-Polymerisation erlangt haben [→ **Kapitel 2.2.1.**],¹⁵ sind entsprechende donorfunktionalisierte Sandwichkomplexe erst seit den frühen achtziger Jahren bekannt. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Cyclopentadienyl-Komplexe der Elemente Ti und Zr, die Amino-, Phosphanyl-, Alkoxy-, Sulfanyl- oder Alkenyl-Gruppen tragen.¹⁶

Die neutralen Metallocen(IV)derivate sind formal *'open shell'*-Verbindungen, welche mit 16 Valenzelektronen koordinativ und elektronisch ungesättigt sind. Dennoch wird in der Regel keine weitere Stabilisierung durch intramolekulare Koordination eines Donorsubstituenten an das Zentralmetall beobachtet [→ **Kapitel 3.3.1.**]. An dieser Stelle soll lediglich auf Amino-funktionalisierte Gruppe-4-Metallocenderivate eingegangen werden. Ihre strukturellen Parameter sowie die damit einhergehenden Auswirkungen auf ihre Reaktivität werden im folgenden näher vorgestellt.

Als erste Vertreter der Klasse Dialkylamino-substituierter Ti(IV)- und Zr(IV)-Sandwichkomplexe berichteten Jutzi und Kleimeier 1995 über die in Abb. 7 aufgeführten Verbindungen **1** und **2**.¹⁷

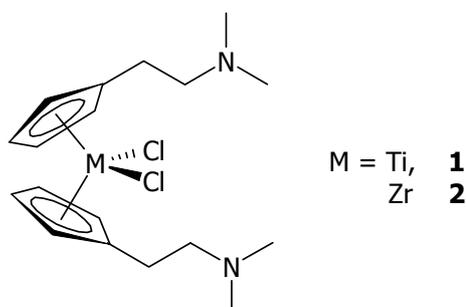


Abb. 7: Dimethylaminoethyl-funktionalisierte Titanocen- (**1**) und Zirconocendichloride (**2**).

Im Rahmen einer späteren Diplomarbeit wurde gezeigt, daß eine zunächst diskutierte Bildung schwerlöslicher Koordinationspolymere von **1** und **2** infolge intermolekularer Koordination der Dimethylamino-Funktionalitäten an benachbarte Zentralmetalle in Lösung auszuschließen ist.¹⁸ Diese Problematik wurde im Falle der mit sterisch anspruchsvolleren Seitenketten versehenen Komplexe **3** - **6** bereits im Vorfeld umgangen. Die in den Abbildungen 7 und 8 vorgestellten Metallocene sind effektive Präkatalysatoren in der MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen.^{12,18,19}

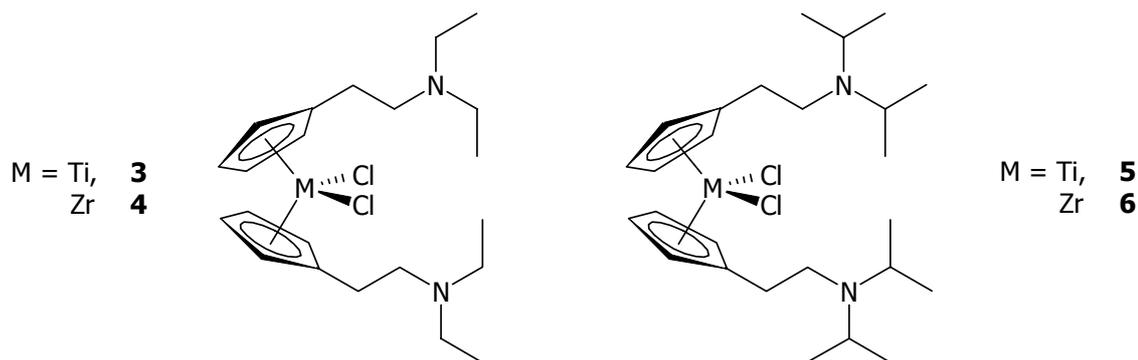


Abb. 8: 2-(*N,N*-Dialkylaminoethyl)-substituierte Metallocendichloride **3** - **6**.

Durch Umsetzung mit einer Lösung von HCl in Methanol sind aus **5** und **6** die entsprechenden Dihydrochloride quantitativ zugänglich (Abb. 9).

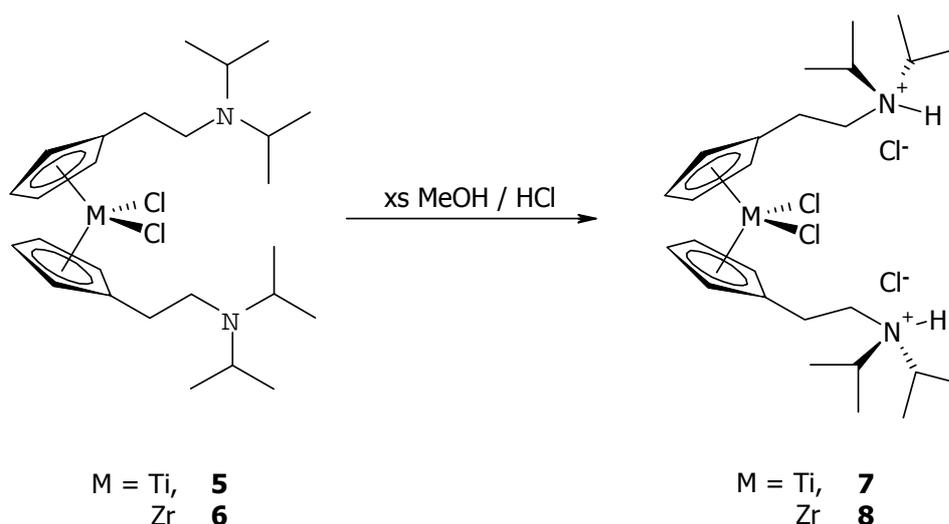


Abb. 9: Quarternisierungen von **7** bzw. **8** mit HCl.

Die quarternisierten Komplexe **7** und **8** weisen gegenüber den nicht protonierten Stammverbindungen signifikant erhöhte Löslichkeiten in polaren Solventien auf, die mit Hilfe verschiedener Anionen-Austauschreaktionen gezielt steuerbar sind. Ferner zeigen sie eine bemerkenswerte Oxidations- und Hydrolysestabilität. Da die Zersetzung Amino-funktionalisierter Metallocendichloride im allgemeinen einem baseninitiierten Hydrolysemechanismus folgt [→ **Kapitel 2.3.2.**], wird sie durch Anwesenheit der Ammoniumgruppen, die ein saures Milieu schaffen, unterdrückt.

Zudem können die quarternisierten Funktionalitäten nicht mehr als Brønsted-Base fungieren und somit die im Zuge eines Hydrolyseprozesses freigesetzte HCl nicht intramolekular abfangen. Auf diese Weise wird eine Verlagerung des Hydrolysegleichgewichtes auf die Seite der Produkte verhindert.^{18,19}

Im Jahre 1996 berichteten Plenio et al. und Näsman et al. mit **9** bzw. **10** erstmals über gewinkelte Zirconocenderivate, in denen Indenyl-Liganden am C₅-Perimeter direkt mit einer Amino-Funktionalität verknüpft sind (Abb. 10).² Auf diese Weise sollte die Elektronendichte am Zentralmetall modifiziert werden, um Einfluß auf das Polymerisationsverhalten zu nehmen. Eine Quantifizierung dieses Effektes wurde jedoch im Rahmen obiger Arbeiten nicht geliefert. Des weiteren zeigen zahlreiche Untersuchungen, daß eine Spacer-Einheit bestehend aus zwei Kohlenstoffatomen in der Regel ausreicht, um die Elektronendichte eines cyclischen π -Systems von induktiven Effekten γ -ständiger Heteroatome abzuschirmen.²⁰ Eine interessante Ausnahme von dieser allgemeinen Tendenz wird an anderer Stelle [→ **Kapitel 3.3.1.**] detailliert beschrieben.

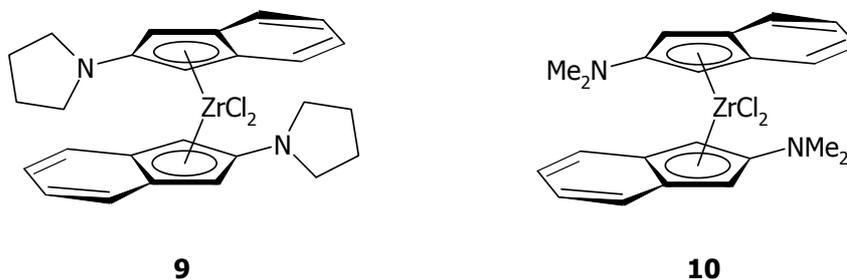


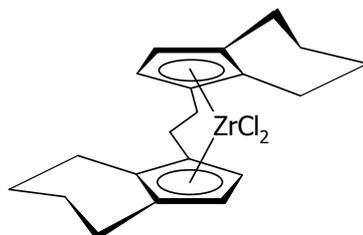
Abb. 10: Schematische Strukturen der ersten Zirconocene **9** und **10** mit Amino-funktionalisierten Indenyl-Liganden.

1.2.2. Amino-funktionalisierte *ansa*-Metallocene der Gruppe-4-Elemente

Zu Beginn der achtziger Jahre stellten Brintzinger et al. die ersten *ansa*-Zirconocene vor. Es handelt sich hierbei um Sandwichkomplexe, in denen beide π -Liganden mittels einer Brücke verknüpft sind. Als Brückenatome eignen sich zum einen die Gruppe-14-Elemente Kohlenstoff, Silicium und Germanium, zum anderen aber auch Lewis-saure bzw. Lewis-basische Atome wie Bor²¹ oder Phosphor.²²

Mit Erschließung dieser Verbindungsklasse eröffneten sich insbesondere für die Metallocen-katalysierte Polymerisation von α -Olefinen neue Perspektiven. So zeichnen sich Katalysatoren auf *ansa*-Metallocen-Basis im allgemeinen durch höhere katalytische Aktivitäten aus als ihre unverbrückten Analoga. In Systemen mit kurzen Brücken ist dieser Effekt auf die Aufweitung des von den π -Liganden eingeschlossenen Öffnungswinkels zurückzuführen. Darüber hinaus verleiht eine hinreichend kurze *ansa*-Brücke (1-3 Atome) den Metallocen-Derivaten Stereorigidität, die bei Olefinen mit prochiralen Seiten, im einfachsten Falle Propylen, eine Ausrichtung der wachsenden Polymerkette am Zentralmetall erzwingen kann. Somit ist es möglich, die stereochemische Mikrostruktur des resultierenden Polymers zu kontrollieren.

Ligandensysteme, die eine Brücke mit mehr als einem Kohlenstoffatom enthalten, werden zumeist durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt.²³ Auf diese Weise wurde bereits 1967 von Maréchal und Lepert ein C₂-verbrücktes System durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Indenyl-Lithium mit 1,2-Dibromethan erhalten.²⁴ Brintzinger et al. synthetisierten daraus durch zweifache Deprotonierung und anschließende Reaktion mit ZrCl₄ das erste *ansa*-Zirconocendichlorid **11** (Abb. 11). Dieses lieferte nach erfolgter Hydrierung und Diastereomerentrennung [\rightarrow **Kapitel 1.2.3.**] in Kombination mit MAO erstmalig selektiv isotaktisches Polypropylen.²⁵



11

Abb. 11: *rac*-Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirconocendichlorid (**11**).

Auch die Einführung von Silicium- oder Germaniumbrücken gelingt in der Regel auf dem Wege der Salzmetathese. So sind durch Umsetzung zweier Äquivalente Indenyl-Lithium mit Me₂SiCl₂ bzw. Me₂GeCl₂ und folgende zweifache Deprotonierung Ligandensysteme zugänglich, aus denen Spaleck et al. die *ansa*-Zirconocene **12** und **13** synthetisierten (Abb. 12).²⁶

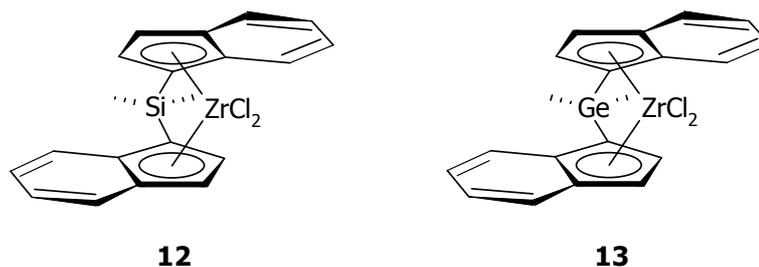
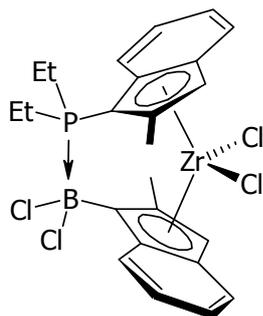


Abb. 12: Si- bzw. Ge-verbrückte *ansa*-Zirconocene **12** und **13**.

Insbesondere *ansa*-Metallocene mit Silicium-Brücken zeichnen sich gegenüber ihren Kohlenstoff-verbrückten Analoga durch deutlich erhöhte katalytische Aktivitäten aus und liefern Polymerprodukte mit höheren Molekulargewichten. Diese Phänomene beruhen nicht auf einem sterischen Effekt, der durch die unterschiedlichen Öffnungswinkel hervorgerufen wird; letzterer ist beispielsweise bei C₁-verbrückten Metallocenen größer und bedingt dadurch prinzipiell einen besseren Zugang des Olefin-Monomers zum aktiven Zentrum.²⁷ Die erhöhten Katalyseaktivitäten und höheren resultierenden Molekulargewichte Si-verbrückter Systeme sind vielmehr auf einen elektronischen Effekt zurückzuführen: Das Siliciumatom in der Brücke ist elektropositiver als Kohlenstoff, wodurch die Elektronendichte am Zentralmetall erhöht wird. Die damit einhergehende reduzierte Lewis-Acidität bewirkt zum einen die Stabilisierung des polymerisationsaktiven kationischen Komplexes [**→ Kapitel 3.2.3.**] und gleichzeitig eine Unterdrückung von Kettenabbruchreaktionen wie der β-Hydrid-Eliminierung. Die Folge sind Polymerprodukte von im Mittel höherem Molekulargewicht. Zum anderen wird durch eine abgeschwächte Lewis-Acidität die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung zur wachsenden Polymerkette destabilisiert. Dies erleichtert die Insertion des Olefin-Monomers in diese Bindung, woraus erhöhte katalytische Aktivitäten resultieren.^{21,26,28}

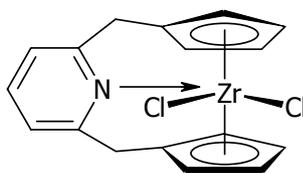
Charakteristisches Strukturelement der sogenannten DA-Metallocene (DA = Donor-Akzeptor) sind π-Liganden, deren Verknüpfung auf einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung basiert. Starzewski et al. berichteten im Jahre 1999 über die Synthese des prototypischen Zirconocendichlorids **14**, in dem die Verbrückung durch eine koordinative P→B-Bindung erfolgt (Abb. 13).²⁹ Die vielfältigen elektronischen und sterischen Variationsmöglichkeiten der D- und A-Bausteine und die justierbare D→A-Bindungsstärke verleihen dieser Verbindungsklasse ein breites Eigenschaftsprofil in der Polymerisationskatalyse.



14

Abb. 13: *ansa*-Zirconocendichlorid **14** mit D→A-Brücke.

Das erste Beispiel eines donorfunktionalisierten Gruppe-4-*ansa*-Metallocens lieferten Quian et al. mit **15**.³⁰ Die Brücke besteht hier aus einer 2,6-Dimethylenpyridyl-Einheit, deren Donorfunktion aufgrund der Fixierung in räumlicher Nähe zum Zentralmetall intramolekular koordiniert (Abb. 14).



15

Abb. 14: Erstes Amino-funktionalisiertes *ansa*-Zirconocendichlorid **15**.

Wenig später stellten Näsman et al. bzw. Brintzinger et al. erste *ansa*-Zirconocene vor, die Dimethylamino-substituierte Indenyl-Liganden trugen (**16** und **17** in Abb. 15).² Die regioselektive Einführung der Ethylen- und Dimethylsilyl-Brücken in 1-Position ist mit 2-Dimethylaminoinden als Vorstufe unproblematisch, da der annelierte Benzolring ausschließlich diese Verknüpfung erlaubt.

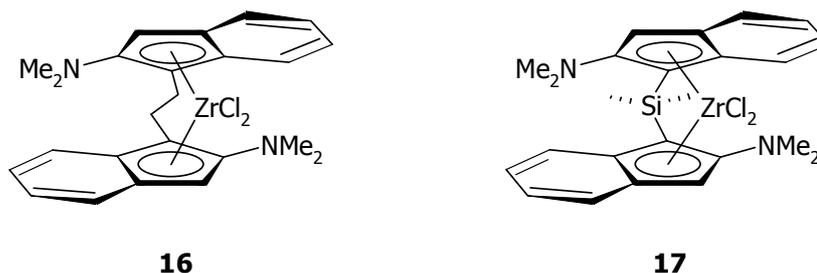


Abb. 15: (2-(Dimethylamino)indenyl)zirconocendichloride **16** und **17**.

Während derartige Donorfunktionalisierungen in Analogie zu **10** primär eine Modifizierung der Elektronendichte am Zentralmetall bewirken, üben sterisch anspruchsvollere Substituenten in β -Position zur Brücke (3-Stellung) einen direkten Einfluß auf das Molekulargewicht der Polyolefinprodukte aus.²⁸ Dieser Effekt liegt in repulsiven Wechselwirkungen der 3-Substituenten mit der wachsenden Polymerkette begründet, so daß die Ausbildung einer Molekülgeometrie³¹ erschwert wird, die für einen Kettenabbruch auf dem Wege der β -Hydrid-Eliminierung erforderlich ist. Die Konsequenz sind letztlich wiederum höhermolekulare Polyolefine. Verschiedene *ansa*-Zirconocene mit Amino-Funktionalitäten in 3-Position wurden kürzlich von Jutzi und Müller vorgestellt (Abb. 16).

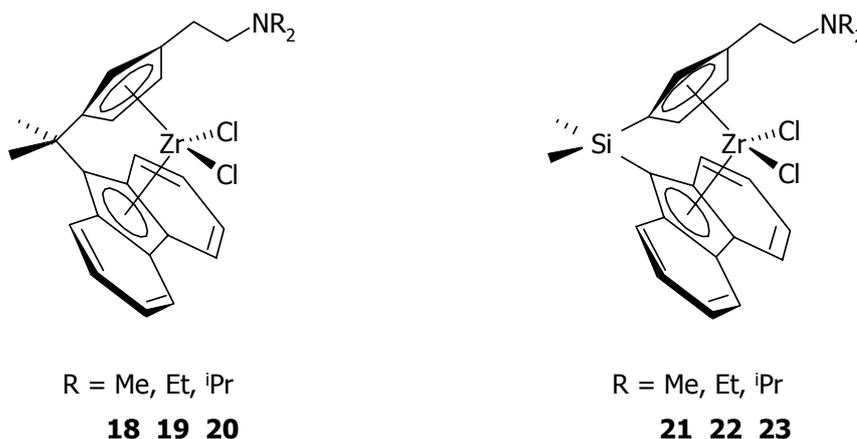


Abb. 16: Dialkylaminoethyl-funktionalisierte *ansa*-Zirconocene **18** - **23**.

So verfügen die Komplexe **18** - **23** über β -ständige Dialkylaminoethyl-Substituenten, die aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Voraussetzungen prinzipiell als intramolekularer Donor zur temporären Stabilisierung der katalytisch aktiven 14-VE-Spezies befähigt sind.

Mögliche Folgen dieser hemilabilen Koordinationssituation sind die Unterdrückung von Neben- und Zersetzungsreaktionen sowie eine Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators. Die Verbindungen **18** - **23** zeigen in Kombination mit MAO katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation und liefern aufgrund ihrer C_5 -Symmetrie mit unidentischen π -Liganden hochsyndiotaktisches Polypropylen.³² Das eng verwandte System **24/MAO** stellt darüber hinaus eine Realisierung des Prinzips eines 'schaltbaren' Katalysators dar (Abb. 17). Ein temperaturabhängiger allosterischer Effekt, der auf einer reversiblen Koordination des Cokatalysators MAO durch die Diisopropylaminoethyl-Funktionalität basiert, ermöglicht die Generierung der beiden *single-site*-Katalysatoren **A** und **B** aus ein und demselben Präkatalysator **24**.

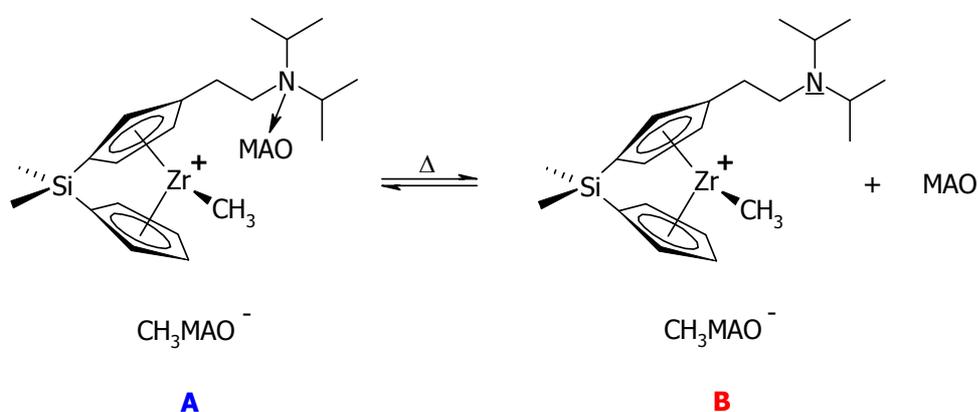


Abb. 17: Temperaturabhängiges Gleichgewicht zweier strukturell unterschiedlicher polymerisationsaktiver Zentren **A** und **B** im Katalysatorsystem **24/MAO**.

Die Auswirkungen dieses temperaturabhängigen Koordinationsgleichgewichtes auf die Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen (in Abb. 18) und Polypropylen werden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) dokumentiert. So zeigt sich bei einer Polymerisationstemperatur von $T = 90\text{ °C}$ die für Metallocen-Katalysatoren charakteristische unimodale Verteilung. Da der Cokatalysator MAO in diesem Fall unkoordiniert vorliegt, katalysiert Spezies **B** in Analogie zu herkömmlichen Systemen die Entstehung von **niedermolekularem** Polyolefin. Der Übergang zu tiefen Temperaturen hat eine kontinuierliche Verringerung des Anteils an Produkten niederen Molekulargewichts zur Folge, während **höhermolekulares** Polyolefin nun bevorzugt gebildet wird; es liegen somit bimodale Verteilungen vor. In diesem Fall dominiert die Katalysatorspezies **A**, in der die Donorfunktionalität des Zirconocenium-Kations an MAO koordiniert.³²

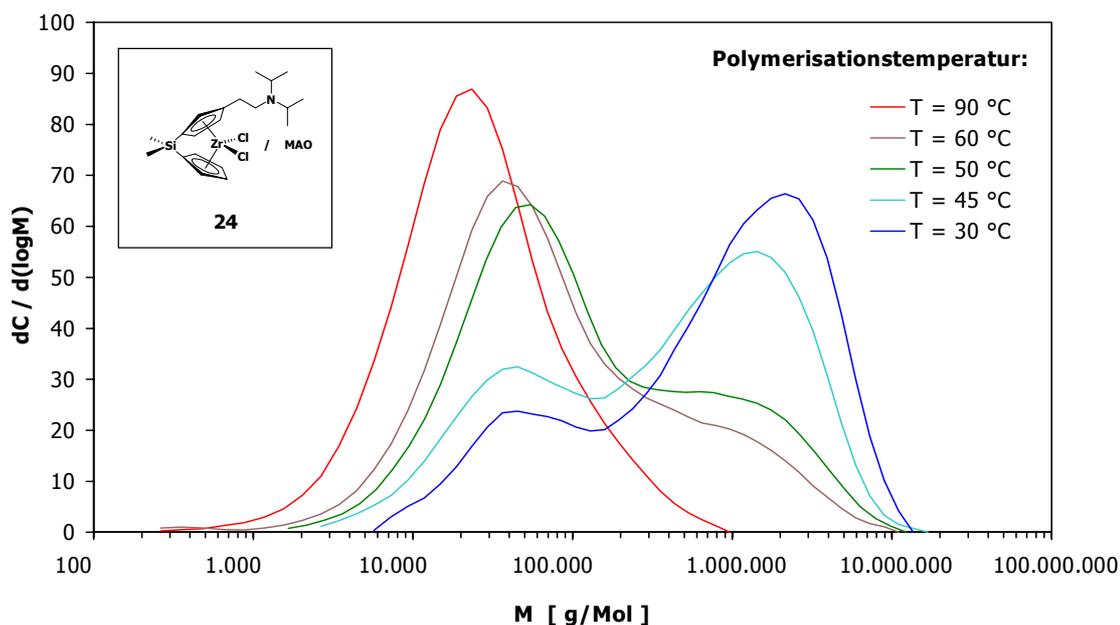


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung von PE (Katalysatorsystem **24/MAO**).

1.2.3. Stereoisomerie und alternative Synthesestrategien

Eine intrinsische Problematik der *ansa*-Bis(indenyl)metallocene liegt in der möglichen Bildung verschiedener Stereoisomere. Da diese als Präkatalysatoren bei der Polymerisation von α -Olefinen Polymerprodukte mit unterschiedlicher stereochemischer Mikrostruktur liefern, stellt die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen im Zuge der Komplexsynthese eine der größten präparativen Herausforderungen dar. Die in diesem Zusammenhang beobachteten Gesetzmäßigkeiten seien im folgenden anhand der bereits vorgestellten Verbindung **12** erläutert.

Spaleck et al. verwendeten ein dilithiiertes Ligandsystem, um nach Umsetzung mit $ZrCl_4$ bei tiefer Temperatur unter Salzeliminierung das *ansa*-Zirconocen **12** zu erhalten. Das Produkt fällt dabei als 1:1 Gemisch der racemischen Form **rac-12**, bestehend aus gleichen Anteilen zweier chiraler Enantiomere, und des Komplexes **meso-12** an. Letzterer verfügt über eine intramolekulare Spiegelebene, ist aufgrund seiner C_s -Symmetrie achiral und steht in diastereomerer Beziehung zu **rac-12** (Abb. 19).

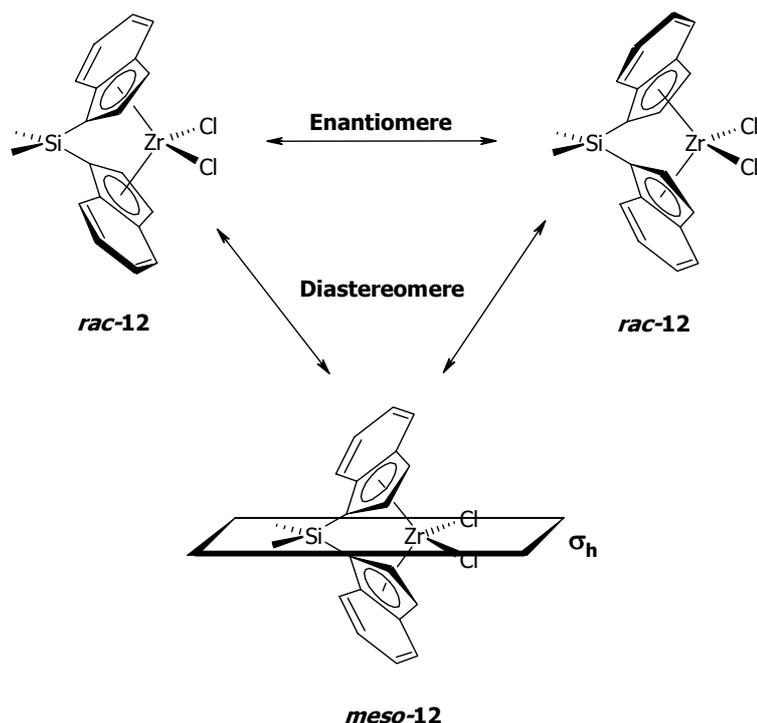


Abb. 19: Stereoisomere Beziehungen im Produktgemisch von **12** aus salzmetathetischer Darstellung.

Da Diastereomere im Gegensatz zu Enantiomeren in achiraler Umgebung nicht energetisch entartet sind, unterscheiden sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften. So zeigen Diastereomere beispielsweise voneinander verschiedene Signalsätze in der Kernresonanzspektroskopie und weisen geringfügig differierende Löslichkeiten auf. Aus diesem Grund erfolgt die Trennung von Stereoisomeren wie **rac-12** und **meso-12** in der Regel auf dem Wege der fraktionierten Kristallisation. Für einen Einsatz als Präkatalysatoren in der Polymerisation von α -Olefinen ist diese Separation zwingend erforderlich, da der C_2 -symmetrische Komplex **rac-12** eine chirale Induktion bezüglich der Koordination des prochiralen Olefin-Monomers und der Ausrichtung der wachsenden Polymerkette ausübt. Als Folge dessen wird ein hochisotaktisches Poly- α -Olefin gebildet.³³ Die achirale Verbindung **meso-12** hat hingegen keinen dirigierenden Einfluß auf die stereochemische Mikrostruktur im Polymer, so daß ataktisches Poly- α -Olefin entsteht.³⁴

Jordan et al. etablierten 1996 im Rahmen umfangreicher mechanistischer Untersuchungen am System **25** den alternativen Reaktionsweg der Amin-Eliminierung.³⁵ Hier wird der Ligand ohne vorhergehende Metallierung direkt mit $Zr(NMe_2)_4$ umgesetzt, woraufhin bei thermodynamischer Reaktionsführung die Freisetzung zweier Äquivalente Dimethylamin erfolgt (Abb. 20).

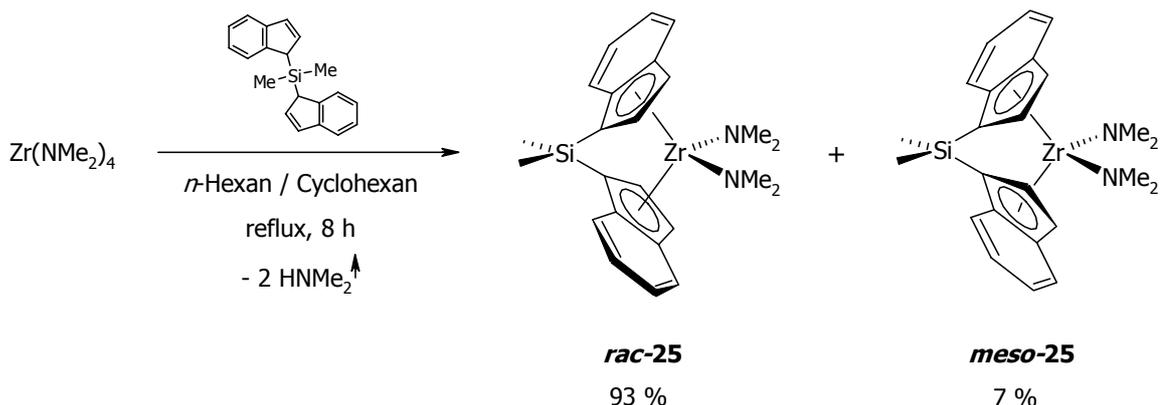


Abb. 20: Diastereoselektive *ansa*-Zirconocensynthese via Amin-Eliminierung.

Dieser Syntheseweg zeichnet sich gegenüber der herkömmlichen Salz-Metathese durch merklich höhere Ausbeuten aus, die primär auf die Abwesenheit anorganischer Salze im Reaktionsgemisch zurückzuführen sind.³⁶ Weiterhin ist über die Wahl geeigneter experimenteller Parameter wie Reaktionsdauer, Temperatur oder geschlossenes bzw. dissipatives System eine gezielte Steuerung des resultierenden Stereoisomeren-Verhältnisses möglich. So gelingt beispielsweise die Darstellung von reinem **rac-25** diastereoselektiv mit *de* 86% in einer Ausbeute von 65%. Die erhaltenen *ansa*-Zirconocen(bis)amide sind in der Folge durch Umsetzung mit einem Überschuß Me_3SiCl quantitativ überführbar in die üblicherweise als Präkatalysatoren eingesetzten Metallocendichloride. Wahlweise kann eine direkte Aktivierung für die Olefinpolymerisation vorgenommen werden, die durch *in situ* Alkylierung mittels Me_3Al und anschließender Zugabe von MAO erfolgt.³⁷

1.3. Ergebnisse und Diskussion

1.3.1. Synthese und strukturelle Eigenschaften Silicium-verbrückter Dialkylaminoethyl-funktionalisierter Indene

Für systematische Untersuchungen zum Einfluß der Amino-Funktionalitäten Si-verbrückter Inden-Derivate ist es unabdinglich, eine homologe Reihe von Indenen zu synthetisieren, deren Substituenten unterschiedliche elektronische und sterische Eigenschaften aufweisen. Daher wurden als Ausgangsverbindungen die 3-(2-(*N,N*-Dialkylamino)ethyl)indene **29**, **30** und **31** gewählt, die erstmals im Jahre 1967 von Winter et al. beschrieben, jedoch seinerzeit nur unvollständig charakterisiert wurden.³⁸ Die Darstellung dieser Vorstufen erfolgt in Anlehnung an eine ursprünglich von Wang et al. vorgestellte Verfahrensweise, die von Jutzi und Bangel zur Synthese analoger Cyclopentadiene modifiziert wurde.³⁹ Hierbei werden zunächst die 1-Chloro-2-*N,N*-dialkylaminoethane **26** - **28** in einer Festkörperreaktion mit NaOH und Na₂CO₃ aus den entsprechenden 1-Chloro-2-*N,N*-dialkylaminoethan-Hydrochloriden freigesetzt (Abb. 21).

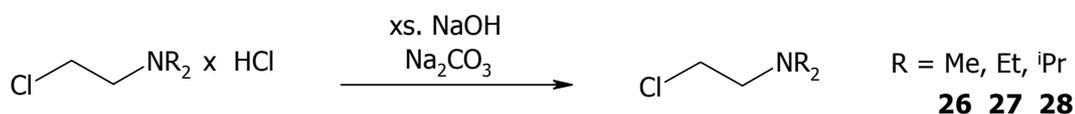


Abb. 21: Freisetzung von **26** - **28** aus den Hydrochloriden.

Die anschließenden C-C-Kupplungsreaktionen mit Indenyl-Natrium in THF liefern nach fraktionierter Destillation die analysenreinen Produkte **29** - **31** als farblose Flüssigkeiten (Abb. 22).

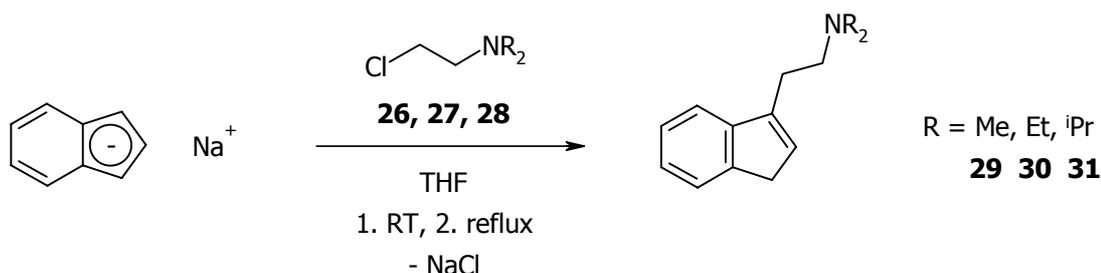


Abb. 22: Regioselektive Synthese der 3-(2-(*N,N*-Dialkylamino)ethyl)indene **29**, **30** und **31**.

Sie zeigen keinerlei Empfindlichkeit gegenüber Atmosphärenteilchen und sind gut löslich in allen gängigen polaren wie unpolaren organischen Solventien. Die funktionalisierten Indene **29** - **31** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und CHN-Analyse charakterisiert. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen belegen, daß die Substitutionen am C_5 -Perimeter ausschließlich in 3-Position stattfinden. Im exemplarischen Fall des Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Derivats **29** zeigt das allylische Proton H(1) im Kernresonanzspektrum ein Dublett bei $\delta = 3.35$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H}(1),\text{H}(2)} = 1.5$ Hz. Dieses resultiert aus der Kopplung mit dem vinylicischen Proton H(2), welches als Triplet bei $\delta = 6.27$ ppm mit identischer Kopplungskonstante erscheint. Ein vergleichbares Muster an Resonanzsignalen wird für die homologen Verbindungen **30** und **31** erhalten. Dies korreliert mit früheren Beobachtungen, wonach die Regioselektivität derartiger Kupplungsreaktionen solvensabhängig ist.⁴⁰ So laufen Umsetzungen mit Elektrophilen in unpolaren Lösungsmitteln vornehmlich an C(1) ab, während in polaren Medien wie THF in der Regel eine Substitution an C(3) erfolgt.

Die entsprechenden Kalium(dialkylaminoethyl)indenide **32**, **33** und **34** sind nahezu quantitativ zugänglich durch Metallierungen mit KH in THF (Abb. 23). Sie fallen als hydrolyseempfindliche intensiv farbige Feststoffe an, die eine gute Löslichkeit in polaren organischen Solventien wie Diethylether und THF aufweisen. Die Kalium-Salze **32** - **34** wurden mittels der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

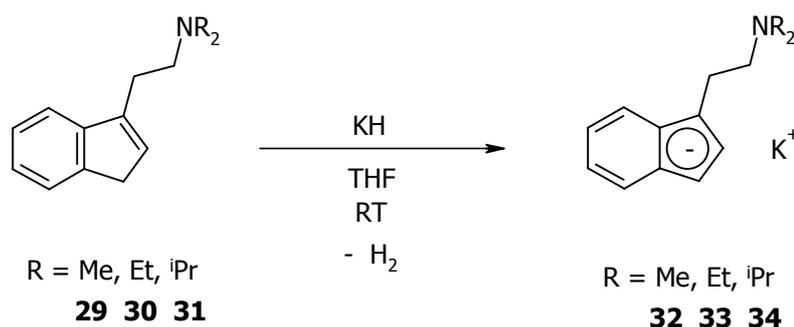


Abb. 23: Darstellung der Kalium-Salze **32**, **33** und **34**.

Die folgende Einführung einer Dimethylsilyl-Brücke gelingt jeweils durch Salzmetathese von **32**, **33** bzw. **34** mit einem geringen Überschuß Dimethyldichlorsilan (Abb. 24).

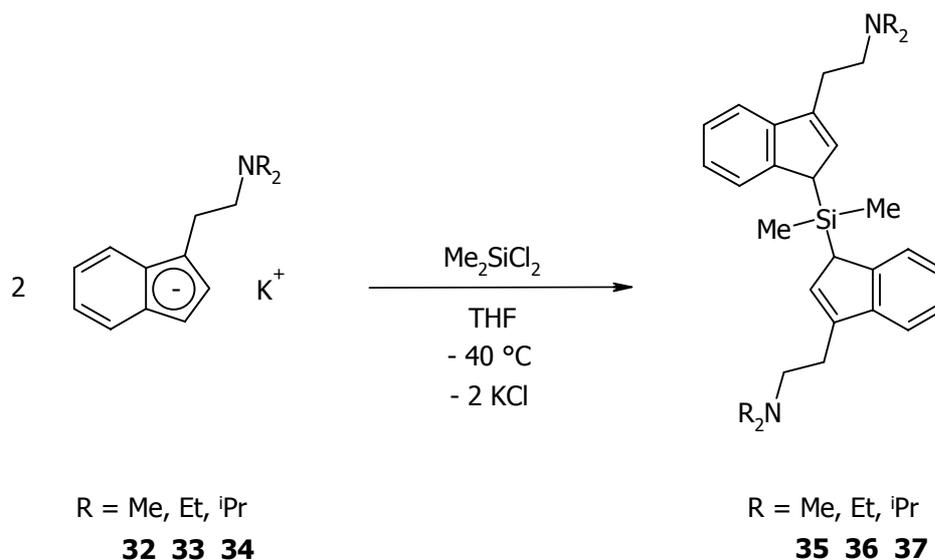


Abb. 24: Synthese der Si-verbrückten Dialkylaminoethyl-funktionalisierten Indene **35 - 37**.

Nach konventioneller Aufarbeitung erhält man die resultierenden chiralen 1,3-Bis(indenyl)dimethylsilane **35**, **36** und **37** in analytischer Reinheit als viskose orangebraune Öle in Ausbeuten von 60 - 70%. Sie sind sehr gut löslich in üblichen organischen Solventien beliebiger Polarität. Darüber hinaus haben sich die Verbindungen **35 - 37** als bemerkenswert inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit erwiesen; so werden beispielsweise nach 18stündigem Rühren von **36** in entgastem H₂O keinerlei Zersetzungsprodukte beobachtet. Um Löslichkeitseffekte auszuschließen, werden in analoger Reaktionsführung Lösungen von **36** in THF einerseits mit entgastem Wasser versetzt, andererseits über einen Zeitraum von 18 Stunden Luftkontakt ausgesetzt. Eine Hydrolyse bzw. Oxidation des Bis(indenyl)dimethylsilans tritt wiederum nicht auf.

Die Charakterisierung der Verbindungen **35 - 37** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Hierbei dokumentieren die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten die Regioselektivität der C-Si-Kupplungsreaktionen, die ferner unter Retention der Doppelbindungsposition ablaufen. So wird das 1,3-Substitutionsmuster im Protonenspektrum der exemplarischen Verbindung **36** belegt durch die Resonanzen der Kerne H(1) und H(2), die ein AB-Spin-System in Form zweier intensitätsgleicher Dubletts mit Kopplungskonstanten von jeweils ³J_{H(1),H(2)}} = 1.1 Hz ausbilden.

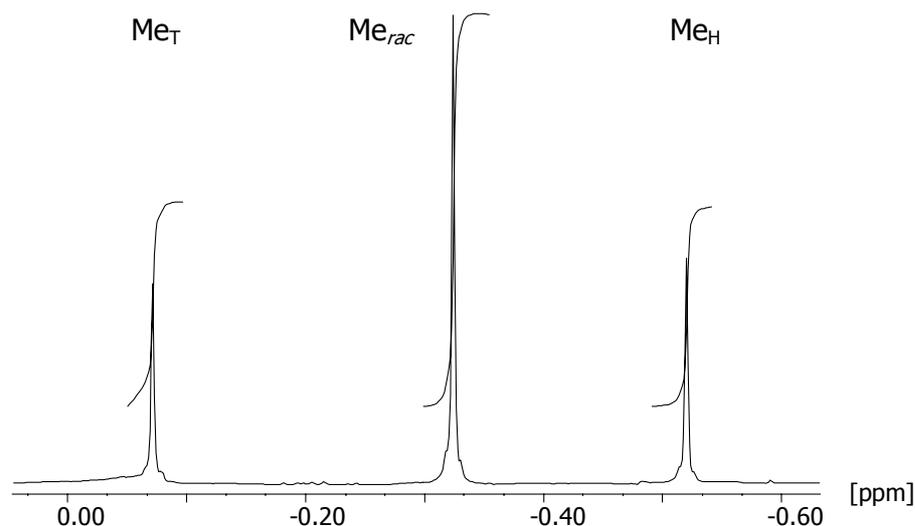


Abb. 26: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (C_6D_6) von **rac/meso-35**
(Resonanzen der Si- CH_3 -Protonen).

Im Falle der *meso*-Verbindung ist eine der signifikanten Methyl-Gruppen (Me_H) zwischen den annelierten Bezolringen lokalisiert, so daß aufgrund der wirkenden Ringströme eine hochfeldverschobene Protonenresonanz resultiert. Die zweite Methyl-Gruppe (Me_T) hingegen liegt abgewandt von den C_6 -Perimetern und zeigt daher ein zu tiefem Feld verschobenes Resonanzsignal gleicher Intensität. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden Protonen innerhalb des Racemats äquivalent. Dies führt zu einem gemittelten Signal von doppelter Intensität. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen⁴¹ werden für alle weiteren ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen zwei voneinander unabhängige Signalsätze gefunden, die den *rac*- und *meso*-Isomeren zuzuordnen sind. Gemäß einer analogen Überlegung zeigen auch die ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen **35** - **37** jeweils zwei Resonanzsignale.

Über die NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik hinausgehend wurden **35** - **37** mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die massenspektrometrischen Daten zeigen das Auftreten jeweiliger $[\text{CH}_2\text{NR}_2]^+$ -Fragmente mit relativen Intensitäten von 100%. Derartige Fragment-Ionen sind charakteristisch für Moleküle mit (β -*N,N*-Dialkylaminoethyl)-Einheiten.⁴²

Trotz der Vielzahl bekannter Dimethylsilyl-verbrückter Bisindene erhielt bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Festkörper-Molekülstruktur eines Vertreters dieser Verbindungsklasse Eingang in die Literatur. Mittels langsamer Kristallisation bei 4 °C aus Reinsubstanz ist es nun gelungen, Einkristalle von **35** in Form eines farblosen Feststoffes zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Racemat *rac*-**35** kristallisiert in der achiralen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$; die Elementarzelle beinhaltet jeweils ein Molekül beider Enantiomere (**(R,R)**-**35** und **(S,S)**-**35**). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel gehen aus Tabelle 1 hervor.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von (R,R)-35

Bindungslängen			
Si(1)-C(1)	1.8982(13)	Si(1)-C(14)	1.9046(13)
C(1)-C(2)	1.5011(18)	C(14)-C(15)	1.5006(17)
C(1)-C(9)	1.5069(17)	C(14)-C(22)	1.5016(17)
C(2)-C(7)	1.4099(17)	C(15)-C(20)	1.4122(17)
C(7)-C(8)	1.4697(17)	C(20)-C(21)	1.4652(18)
C(8)-C(9)	1.3474(18)	C(21)-C(22)	1.3509(18)

Bindungswinkel			
C(1)-Si(1)-C(27)	109.11(6)	C(14)-Si(1)-C(28)	108.53(6)
C(1)-C(9)-C(8)	111.74(11)	C(14)-C(22)-C(21)	111.73(11)
C(2)-C(1)-C(9)	102.15(10)	C(15)-C(14)-C(22)	102.32(10)
C(7)-C(8)-C(9)	108.54(11)	C(20)-C(21)-C(22)	108.25(11)

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **(R,R)**-**35** im Festkörper.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen die auf Basis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen getroffenen Aussagen. So wird das regioselektiv erhaltene 1,3-Substitutionsmuster der Indenyl-Einheiten ebenso deutlich wie die Positionen der Doppelbindung im C₅-Perimeter zwischen C(8) und C(9) bzw. C(21) und C(22), die sich in einer Bindungslänge von 1.35 Å niederschlagen.⁴³ Alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich der Erwartungswerte.

Die Molekülstruktur des (R,R)-Enantiomers von **35** im Festkörper ist in Abbildung 27 illustriert.

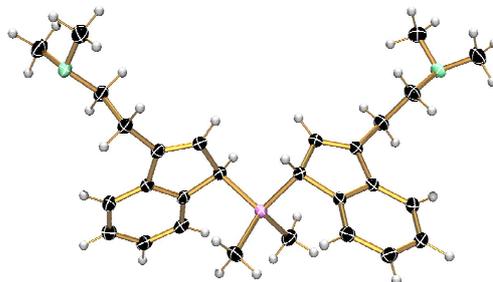


Abb. 27: Molekülstruktur von (R,R)-**35** im Festkörper, (ORTEP-Diagramm, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

1.3.2. Silicium-verbrückte Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene als potentielle Vorstufen chiraler *ansa*-Metallocene

In weiterführenden Experimenten wurde das Diethylaminoethyl-funktionalisierte Si-verbrückte Bisinden **36** zur exemplarischen Synthese neuartiger Komplexe mit Gruppe-4-Metallen eingesetzt.

Mit dem Ziel der Synthese entsprechender *ansa*-Metallocendichloride durch salzmetathetische Reaktion mit TiCl_4 bzw. ZrCl_4 wurden zunächst Versuche zur Darstellung und Isolierung des entsprechenden Dilithium-Salzes vorgenommen.

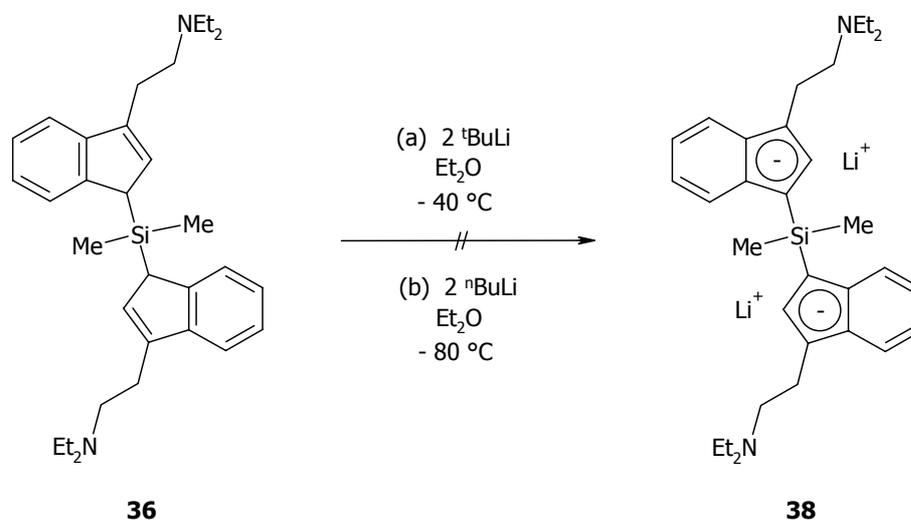


Abb. 28: Versuche zur Darstellung des Dilithium-Salzes **38**.

Zu diesem Zweck erfolgte einerseits die stöchiometrische Umsetzung von **36** mit ^tButyllithium bei -40 °C. Andererseits wurde eine analoge Reaktion unter milderen Bedingungen mit ⁿButyllithium bei -80 °C durchgeführt (Abb. 28). Die nach der Aufarbeitung anfallenden hellgelblichen Feststoffe sind aufgrund der beobachteten Vielzahl von Resonanzsignalen in den ¹H-NMR-Spektren (THF-d₈) nicht näher charakterisierbar.

Als Folge dieser Problematik wurden weitere Versuche zur Synthese der *ansa*-Metallocendichloride durch *in situ*-Metallierung von **36** und unmittelbarer Folgeumsetzung mit TiCl₄ respektive ZrCl₄ vorgenommen (Abb. 29). Hierbei wurde **36** zunächst bei -80 °C mit stöchiometrischen Mengen ⁿButyllithium versetzt. Nach vierstündiger Reaktionsdauer erfolgte ein Wechsel des Solvens von THF nach Toluol, woraufhin in der Kälte das entsprechende Gruppe-4-Metalltetrachlorid zugegeben wurde.

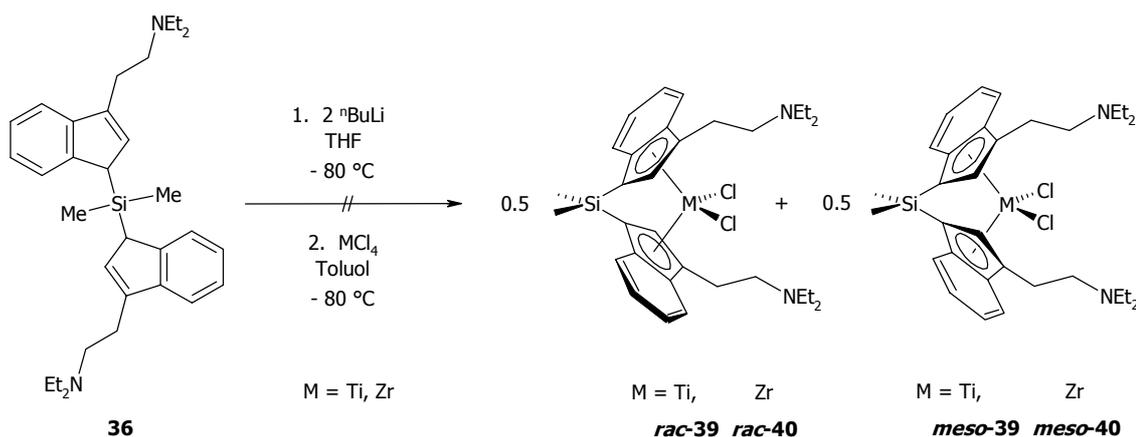


Abb. 29: Versuche zur Synthese der *ansa*-Metallocendichloride **39** - **40**.

Nach der Aufarbeitung resultieren ein braunes hochviskoses Öl (Ti) bzw. ein orangefarbener amorpher Feststoff (Zr). In beiden Fällen verhindern zahlreiche nicht zuzuordnende Resonanzsignale eine Identifizierung mittels der NMR-Spektroskopie. Weitere analytische Standardmethoden wie die Massenspektrometrie oder die Elementaranalytik geben ebenfalls keine gesicherten Aufschlüsse über die Produktzusammensetzungen. Ein Vergleich der gesammelten analytischen Daten mit denen der Stammverbindung **12**²⁶ zeigt jedoch, dass die Entstehung der gewünschten Metallocendichloride definitiv ausgeschlossen werden kann.

Als alternative Syntheseroute für *ansa*-Metallocene steht die Amin-Eliminierung zur Verfügung. Sie zeichnet sich im Gegensatz zur herkömmlichen Salzeliminierung durch die Option aus, über die Wahl der experimentellen Reaktionsparameter Einfluß auf das resultierende Stereoisomeren-Verhältnis zu nehmen.

Am Beispiel der Umsetzung von **36** mit $Zr(NMe_2)_4$ werden der Bildungsmechanismus der gewünschten Produkte und die Auswirkung von Variationen in der Reaktionsführung auf die Produktverteilung im Detail dokumentiert. Hierbei erlauben die deutlich separierten 1H -NMR-Signale der Zr-Amido-Gruppen bzw. der verbrückenden Me_2Si -Einheiten zum einen die Identifizierung der am Reaktionsgleichgewicht beteiligten Spezies, zum anderen lassen deren Integrale quantitative Aussagen über die Mengenverhältnisse zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion zu.

(S) Variation des Reaktionssystems bei konstanter Reaktionstemperatur

(S1) Dissipatives System bei hoher Temperatur

Die 1H -NMR-spektroskopische Verfolgung (C_6D_6) des Verlaufes der Reaktion von $Zr(NMe_2)_4$ mit **36** in n Octan ($K_p = 125 - 127$ °C) belegt, daß in einer frühen Phase der Reaktion bei RT kein Umsatz erfolgt. Nach zweistündigem Refluxieren findet eine Farbänderung der eingangs gelben Lösung zu orangefarben statt.

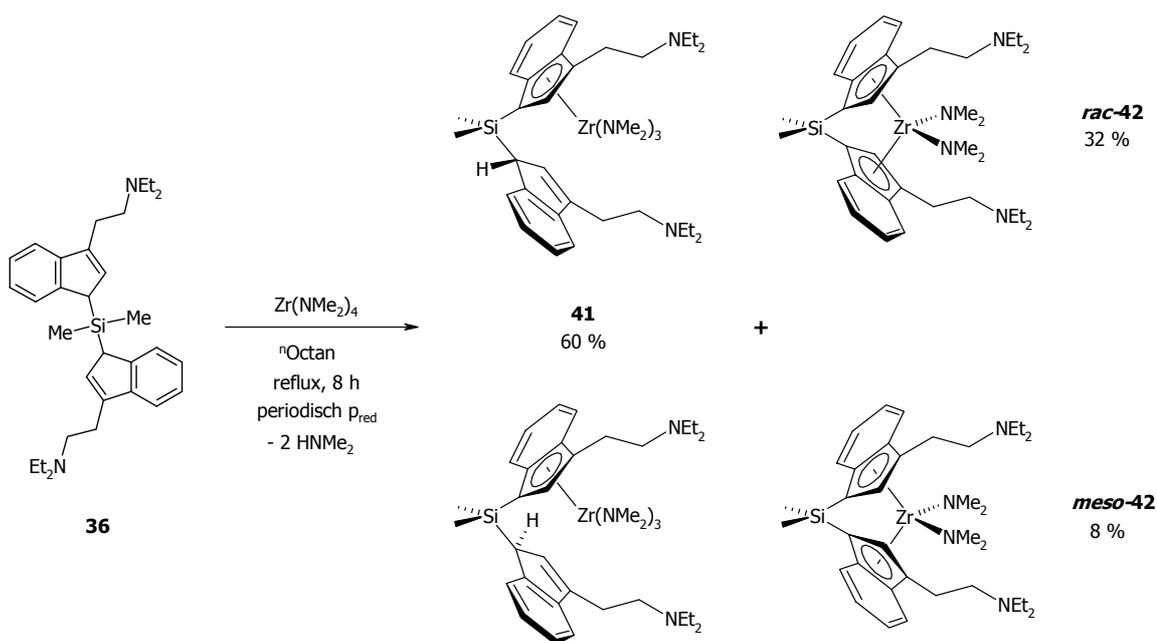


Abb. 30: *Ansa*-Metallocensynthese via Amin-Eliminierungsreaktion von $Zr(NMe_2)_4$ mit **36**.

Die spektroskopischen Daten zu diesem Zeitpunkt weisen auf die Bildung der beiden diastereomeren Halbsandwich-Komplexe **41** (Abb. 30) und geringer Mengen Dimethylamin aus der Deprotonierung von **36** hin. Da die Methyl-Gruppen der *ansa*-Brücken eines jeden der diastereomeren Halbsandwich-Komplexe diastereotop sind, liefern sie insgesamt vier intensitätsgleiche Singulett bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.14, 0.32, 0.46$ und 0.59 ppm (Abb. 31). Darüber hinaus verursachen die $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$ -Einheiten beider Diastereomere von **41** jeweils ein Singulett gleicher Intensität bei $\delta = 2.77$ bzw. $\delta = 2.78$ ppm.

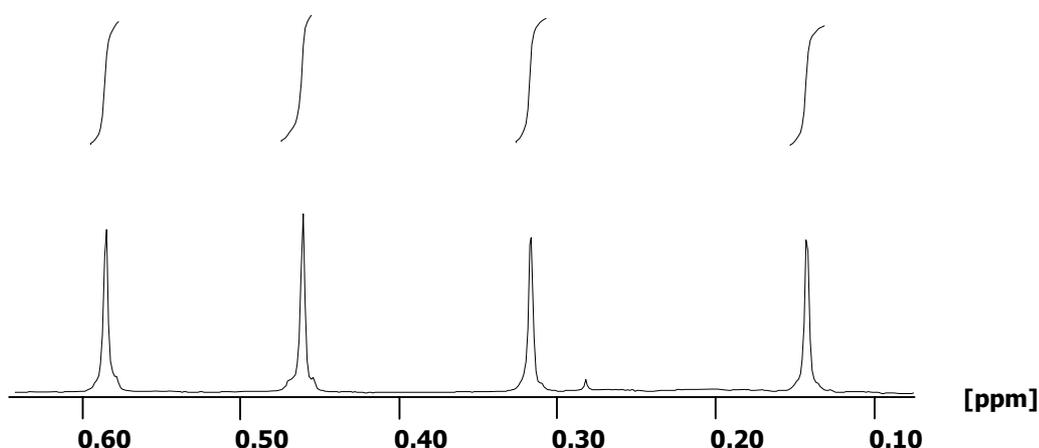


Abb. 31: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (C_6D_6) der diastereomeren Halbsandwich-Komplexe **41** (Resonanzen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen).

In der Folge wird bei konstanter Temperatur über eine Dauer von 6 h das entstehende gasförmige HNMe_2 unter sukzessiver Farbvertiefung wiederholt durch Hochvakuum dem Reaktionsgleichgewicht entzogen und die Atmosphäre durch frisches Argon ersetzt. Führt man wieder Dimethylamin zu, so erweist sich der Reaktionsfortschritt als reversibel. Die vollständige Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum liefert schließlich ein Gemisch der Halbsandwich-Komplexe **41** (60 %) sowie der *ansa*-Zirconocene *rac*-**42** (32 %) und *meso*-**42** (8 %) in Form eines hochgradig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen tiefroten Öls. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 12 h hat unter den geschilderten Bedingungen keine weiteren Auswirkungen auf die Produktverteilung und geht einher mit der Bildung unlöslicher Nebenprodukte.

Während die charakteristische $\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ -Einheit beider Enantiomere des Racemats im ^1H -NMR-Spektrum als ein Singulett bei $\delta = 2.39$ ppm erscheint, liefert die *meso*-Verbindung aufgrund der Prochiralität der entsprechenden Methyl-Gruppen zwei Singulettis halber Intensität bei $\delta = 1.73$ und $\delta = 3.00$ ppm (Abb. 32).

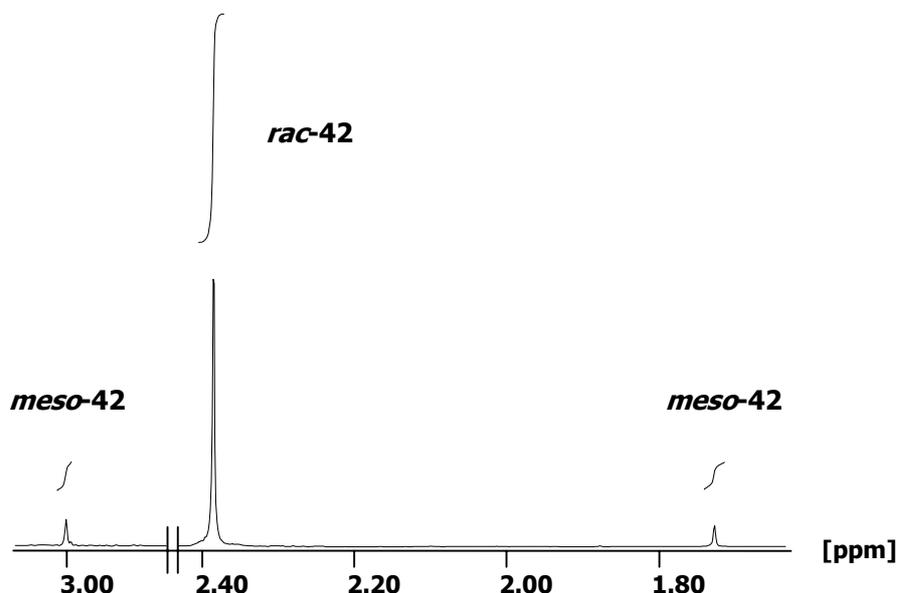


Abb. 32: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (C_6D_6) der *ansa*-Zirconocene ***rac-42*** und ***meso-42*** (Resonanzen der $\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ -Protonen).

Ein analoges Signalmuster wird für die Resonanzen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Brücken beobachtet. So zeigt ***rac-42*** hier wiederum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.87$ ppm, das Diastereomer ***meso-42*** hingegen zwei unabhängige Singulettis mit jeweils halber Intensität bei $\delta = 0.66$ und $\delta = 1.09$ ppm. Aus den Integralen der obenstehend diskutierten NMR-Resonanzen ergibt sich das *rac/meso*-Verhältnis der entstandenen *ansa*-Metallocene zu 80/20. Hier dokumentiert sich die favorisierte Bildung des gewünschten *rac*-Isomers, welche allgemein in vergleichbaren Umsetzungen unter diesen Reaktionsbedingungen beobachtet wird.^{35,44} Am Rande sei erwähnt, daß die intrinsische Chiralität der eingesetzten Vorstufe **36** keinen Einfluß auf das Diastereomeren-Verhältnis der resultierenden *ansa*-Metallocene ***rac-42*** und ***meso-42*** ausübt, da sie im Zuge der Deprotonierungen durch $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ verloren geht.

Ferner geben die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten Aufschluß über das Koordinationsverhalten der Seitenketten-Funktionalitäten.

Eine intra- oder intermolekulare Koordination der Diethylaminoethyl-Einheiten an das Zentralmetall kann auf diesem Wege ausgeschlossen werden, obwohl es sich bei ***rac*-42** und ***meso*-42** formal um 16-VE-Spezies handelt. Dieser Befund wird durch frühere Studien unterstützt, wonach sich die Bindungssituation in vergleichbaren Gruppe-4-Metallocenen durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der Metall-Amido-Bindungen auszeichnet.⁴⁵ Als eine Konsequenz dieser N→Zr- π -Wechselwirkung wird daher im Falle neutraler Komplexe in der Regel keine zusätzliche Koordination des Zentralmetalls durch anderweitige Donorfunktionalitäten beobachtet.

(S2) Stationäres System bei hoher Temperatur

Werden die Reaktionsbedingungen derart modifiziert, daß ein vollständiger Entzug des entstehenden HNMe₂ aus dem Komplexbildungsequilibrium nicht gegeben ist, so hat dies weitreichende Konsequenzen auf die Gleichgewichtszusammensetzung. Ist über dem Reaktionsgemisch eine stationäre Atmosphäre aus Inertgas und Dimethylamin gewährleistet, wird bei ¹H-NMR-spektroskopischer Verfolgung der Umsetzung lediglich die Bildung der Halbsandwich-Komplexe **41** beobachtet. Darüber hinaus werden selbst nach einer Reaktionsdauer von 18 Stunden im Gleichgewichtsgemisch die Resonanzen der unvollständig umgesetzten Vorstufen **36** und Zr(NMe₂)₄ detektiert, während die Entstehung der *ansa*-Metallocene ***rac*-42** und ***meso*-42** gänzlich ausbleibt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h unter weiterer NMR-spektroskopischer Kontrolle hat keinerlei Auswirkungen auf die Produktverteilung und wird begleitet von der Bildung unlöslicher Nebenprodukte.

(T) Variation der Reaktionstemperatur bei identischem Reaktionssystem

(T1) Erhöhte Temperatur bei dissipativer Reaktionsführung

Führt man die Amin-Eliminierungsreaktion in einer der Umsetzung **(S1)** analogen Reaktionsführung mit ⁿDecan (K_p = 174 °C) anstelle von ⁿOctan als Lösungsmittel durch, so wird weder eine Veränderung der resultierenden Produktverteilung noch eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Die drastischeren Reaktionsbedingungen führen lediglich zur verstärkten Bildung unlöslicher Nebenprodukte.

(T2) Erniedrigte Temperatur bei dissipativer Reaktionsführung

Der Einsatz von ⁿHexan ($K_p = 69 \text{ }^\circ\text{C}$) anstelle von ⁿOctan als Solvens führt in einer der Umsetzung **(S1)** analogen Reaktion ebenfalls zur identischen Produktverteilung im Gleichgewicht, die jedoch erst nach einer Reaktionsdauer von 18 h erreicht ist. Eine darüber hinaus gehende Verlängerung der Reaktionszeit hat ausschließlich die einsetzende Bildung unlöslicher Nebenprodukte zur Folge.

Auf Basis dieser systematischen Untersuchungen läßt sich für die Umsetzung von **36** mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ein komplexes Aminolyse-Gleichgewicht formulieren (Abb. 33).

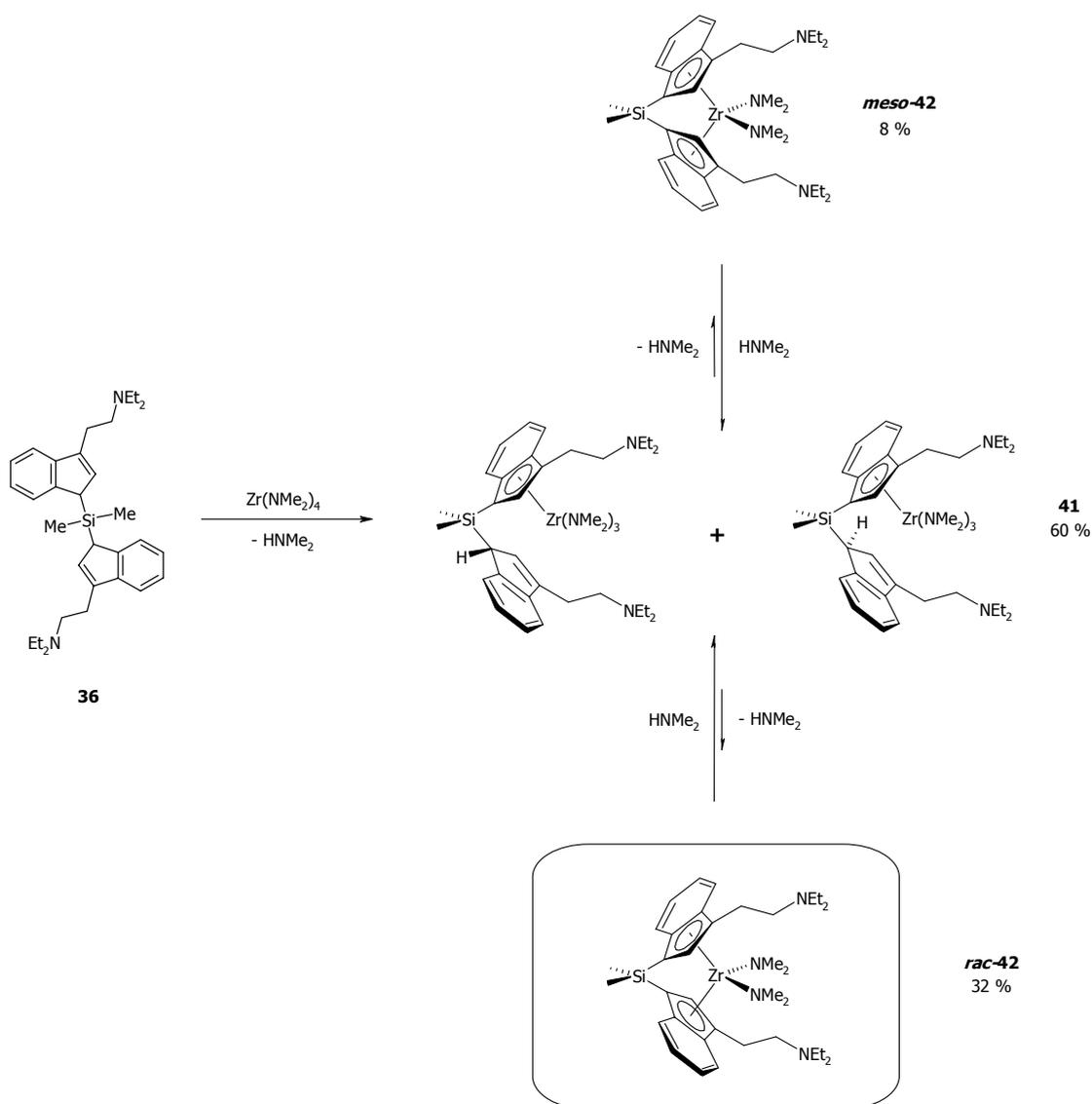


Abb. 33: Aminolyse-Gleichgewicht der Reaktion von **36** mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$.

Demnach findet in einer frühen Phase der Reaktion bei Raumtemperatur zunächst keine Umsetzung statt. Als Folge des Refluxierens unter Normaldruck bilden sich daraufhin die primären Substitutionsprodukte in Form der diastereomeren Halbsandwich-Komplexe **41**. Hiermit einher geht die Entstehung eines Äquivalents des gasförmigen Nebenproduktes Dimethylamin. Wird dieses durch periodisches Anlegen von reduziertem Druck dem Gleichgewicht entzogen, so findet die Folgeumsetzung zu den *ansa*-Metallocenen ***rac-42*** und ***meso-42*** statt. Die Bildung dieser Komplexe ist in Anwesenheit von HNMe_2 reversibel, da sich die Zr-Indenyl- π -Bindung labil gegenüber einer Aminolyse verhält. Auf diese Weise sind die diastereomeren Verbindungen ***rac-42*** und ***meso-42*** ineinander überführbar, wobei das gewünschte Racemat das unter thermodynamischen Bedingungen favorisierte Produkt darstellt. Aus diesen experimentellen Befunden wird deutlich, daß der Entzug von Dimethylamin aus dem Komplexbildungsgleichgewicht essentiell für die Entstehung der *ansa*-Metallocene ***rac-42*** und ***meso-42*** ist. Weitere Parameter wie die Variation der Reaktionstemperatur führen gegenüber einer Umsetzung in $^n\text{Octan}$ lediglich zur Verlängerung der Reaktionsdauer ($^n\text{Hexan}$) bzw. zu verstärkter Bildung von unerwünschten Nebenprodukten ($^n\text{Decan}$).

Eine Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Darstellung homologer Gruppe-4-*ansa*-Metallocene ist nicht uneingeschränkt zulässig. Nimmt man beispielsweise eine analoge Umsetzung mit **36** und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ vor, so werden selbst nach 72stündiger Reaktion ausschließlich die Resonanzen der nicht umgesetzten Edukte detektiert. Das Ausbleiben einer π -Komplexbildung mit Titan als Zentralmetall liegt offensichtlich im sterischen Anspruch der Reaktionspartner begründet. So sind zahlreiche Beispiele literaturbekannt, in denen Titan(tetrakisdialkylamide) bei Amin-Eliminierungsreaktionen mit Indenen anstelle der gewünschten Titanocene nur die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe liefern respektive gar keine Substitution eingehen.^{43,46}

1.3.3. Fazit

Ausgehend von den 3-(2-(*N,N*-Dialkylamino)ethyl)indenen **29** - **31** sind durch eine Reaktionsfolge von Metallierung und anschließender Salz-Metathese mit Me_2SiCl_2 regioselektiv die neuartigen chiralen 1,3-Bis(indenyl)dimethylsilane **35**, **36** und **37** in guten Ausbeuten zugänglich.

Diese Verbindungen fallen als Gemisch dreier Stereoisomere im erwartungsgemäßen *rac/meso*-Verhältnis von 50/50 an. Am Beispiel von **35** ist es erstmalig gelungen, ein Dimethylsilyl-verbrücktes Bisinden röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Weiterführende Experimente mit dem Diethylaminoethyl-funktionalisierten Derivat **36** zur exemplarischen Synthese neuartiger Zirconium-Komplexe haben die Amin-Eliminierung als geeigneten Reaktionsweg ausgewiesen. Hier hat die Wahl der Reaktionsparameter entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung im sich ausbildenden Aminolyse-Gleichgewicht. Insbesondere der Entzug des als Nebenprodukt entstehenden Dimethylamins ist essentiell für die Bildung der *ansa*-Metallocene ***rac*-42** und ***meso*-42**. Das gewünschte Racemat stellt mit einem Diastereomeren-Verhältnis von 80/20 das unter thermodynamischen Bedingungen favorisierte Produkt dar. Eine entsprechende Komplexbildung mit dem Element Titan wird bei vergleichbarer Reaktionsführung aus sterischen Gründen nicht beobachtet.

1.4. Experimenteller Teil

1.4.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Inertgas-Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Eingesetzte Chemikalien:

ⁿButyllithium: 15%ige Lösung in ⁿHexan

^tButyllithium: 15%ige Lösung in ⁿPentan

Instrumentelle Analytik:

Kernresonanzspektroskopie: Als Referenz für die NMR-Messungen dienen die Signale protischer Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel. Alle Messungen erfolgten bei 300 K. ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden Protonen-breitband-entkoppelt gemessen. Chemische Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Die Stereoisomeren-Verhältnisse wurden durch Integration geeigneter ¹H-NMR-Signale separierter Resonanzen bestimmt.

¹H-NMR: Bruker Avance 600 (600.1 MHz),
Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)
C₆D₆ δ = 7.16 ppm; CD₂Cl₂ δ = 5.32 ppm;
CDCl₃ δ = 7.26 ppm; THF-d₈ δ = 1.73, 3.58 ppm.
C₆D₅H als externer Standard.

¹³C-NMR: Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)
C₆D₆ δ = 128.0 ppm; CD₂Cl₂ δ = 53.5 ppm;
CDCl₃ δ = 77.0 ppm; THF-d₈ δ = 25.5, 67.7 ppm.
C₆D₆ als externer Standard.

²⁹Si-NMR: Bruker Avance DRX 500 (99.1 MHz)
TMS als externer Standard.

Massenspektren: VG Autospec (70 eV EI, 200 μ A Emission). Aufgeführt werden nur charakteristische Fragmente. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung. Die relative Intensität des jeweiligen Signals ist in Klammern angegeben.

CHN-Analysen: Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, durchgeführt.

Ausgangsverbindungen:

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

Indenyl-Natrium C_9H_7Na ³⁹

Tetrakis(dimethylamido)titan(IV) $Ti[N(CH_3)_2]_4$ ⁴⁷

Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV) $Zr[N(CH_3)_2]_4$ ⁴⁸

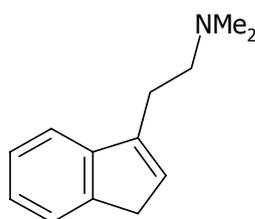
Alle anderen eingesetzten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

1.4.2. Silicium-verbrückte Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene

3-(2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl)inden (29);

Standardvorschrift

(2-Chlorethyl)dimethylamin (**26**) (42.50 g, 395.0 mmol) wird mittels einer Festkörperreaktion aus (2-Chlorethyl)dimethylamin-Hydrochlorid mit fein gemörsertem Natriumhydroxid und Natriumcarbonat (Molenverhältnis 1:2:0.03) zunächst freigesetzt und zur Aufreinigung umkondensiert.³⁹ Daraufhin nimmt man **26** in THF (80 mL) auf und gibt die Lösung bei 0 °C tropfenweise zu einer Suspension von Indenyl-Natrium (55.3 g, 400.0 mmol) in THF (200 mL). Nach 16 h Rühren bei RT und anschließendem zweistündigen Refluxieren erhält man ein tiefgrünes Reaktionsgemisch. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Zugabe von H₂O (400 mL) bei 0 °C hydrolysiert. Nach Extraktion der resultierenden rotbraunen Lösung mit Petrolether (Siedebereich 35 - 80 °C; 4 × 125 mL) wäscht man die vereinigten organischen Phasen mit H₂O (3 × 300 mL) und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Man erhält **29** als farblose, leicht viskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von K_p = 77 °C (0.5 mbar) (25.16 g, 134.3 mmol, 34%).



29

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 6H, N-CH₃), 2.67 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, N-CH₂-CH₂), 2.79 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.35 (d, 2H, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, allyl-H), 6.27 (t, 1H, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, vinyl-H), 7.24 (pt, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, **H5**), 7.34 (pt, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, **H6**), 7.42 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, **H4**), 7.48 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, **H7**).

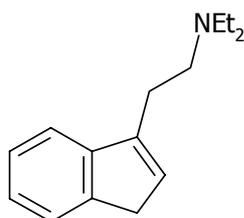
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 26.0 (N-CH₂-CH₂), 37.6 (**C1**), 45.3 (N-CH₃), 58.2 (N-CH₂-CH₂), 118.6 (**C4**), 123.4 (**C7**), 124.3 (**C6**), 125.8 (**C5**), 128.1 (**C2**), 142.2 (**C8**), 144.1 (**C9**), 145.1 (**C3**).

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 187 (1) [M^+], 129 (4) [IndCH_2^+], 115 (6) [Ind^+], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187.30 g/mol): C, 83.37; H, 9.15; N, 7.48. Gef.: C, 83.40; H, 9.44; N, 7.05.

3-(2-(*N,N*-Diethylamino)ethyl)inden (30)

In Analogie zur Darstellung von **29** wird **30** aus der Reaktion von (2-Chlorethyl)diethylamin (**27**) (62.4 g, 460.0 mmol) mit Indenyl-Natrium (64.9 g, 470.0 mmol) als leicht viskoses Öl vom Siedepunkt $K_p = 87$ °C (0.5 mbar) gewonnen (58.44 g, 271.4 mmol, 59 %).



30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.09$ (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.64 (q, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.74 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.81 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.33 (b, 2H, **H1**), 6.24 (b, 1H, **H2**), 7.20 (pt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, **H5**), 7.30 (pt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, **H6**), 7.39 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, **H4**), 7.45 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, **H7**).

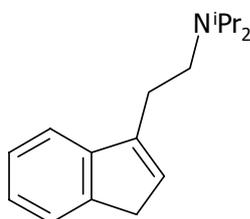
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.6$ (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 25.0 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 37.3 (**C1**), 45.3 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 51.2 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 118.4 (**C4**), 123.3 (**C7**), 124.1 (**C6**), 125.6 (**C5**), 127.7 (**C2**), 142.4 (**C8**), 143.8 (**C9**), 145.0 (**C3**).

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 215 (1) [M^+], 143 (10) [$\text{IndCH}_2\text{CH}_2^+$], 115 (6) [Ind^+], 86 (100) [$\text{Et}_2\text{NCH}_2^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für C₁₅H₂₁N (215.34 g/mol): C, 83.67; H, 9.83; N, 6.50.
Gef.: C, 83.54; H, 9.90; N, 6.44.

3-(2-(*N,N*-Diisopropylamino)ethyl)inden (31)

Entsprechend der für die Synthese von **29** formulierten Vorschrift ist **31** durch die Umsetzung von Indenyl-Natrium (67.7 g, 490 mmol) mit (2-Chlorethyl)diisopropylamin (**28**) (79.6 g, 486 mmol) zugänglich (73.34 g, 301.3 mmol, 62 %). Das farblose, viskose Öl besitzt einen Siedepunkt von $K_p = 110$ °C (0.5 mbar).



31

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.09$ (d, 12H, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, N-CH-(CH₃)₂), 2.71 (t, 2H, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, N-CH₂-CH₂), 2.77 (t, 2H, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, N-CH₂-CH₂), 3.12 (sept, 2H, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, N-CH-(CH₃)₂), 3.35 (b, 2H, **H1**), 6.26 (b, 1H, **H2**), 7.22 (pt, 1H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, **H5**), 7.33 (pt, 1H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, **H6**), 7.41 (d, 1H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, **H4**), 7.48 (d, 1H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, **H7**).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 20.8$ (N-CH-(CH₃)₂), 30.7 (N-CH₂-CH₂), 37.8 (**C1**), 44.7 (N-CH₂-CH₂), 48.9 (N-CH-(CH₃)₂), 118.9 (**C4**), 123.7 (**C7**), 124.4 (**C6**), 126.0 (**C5**), 128.0 (**C2**), 143.2 (**C8**), 144.3 (**C9**), 145.6 (**C3**).

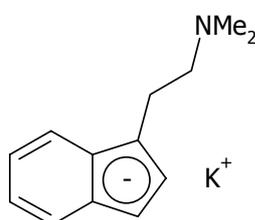
MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 243 (1) [M⁺], 228 (2) [M⁺ - CH₃], 115 (14) [Ind⁺], 114 (100) [ⁱPr₂NCH₂⁺].

Elementaranalyse (%): Ber. für C₁₇H₂₅N (243.40): C, 83.89; H, 10.35; N, 5.75.
Gef.: C, 83.63; H, 10.39; N, 5.78.

Kalium-[1-(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl)indenid] (**32**);

Standardvorschrift

Man gibt eine Lösung von 3-(2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl)inden (**29**) (9.37 g, 50.0 mmol) in THF (20 mL) über eine Kanüle bei -40 °C tropfenweise zu einer Suspension von Kaliumhydrid (2.01 g, 50.1 mmol) in THF (60 mL). Die Reaktionsmischung wird unter langsamer Erwärmung auf RT 18 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den Rückstand mit ⁿHexan (2 × 50 mL). Nach erneutem Entfernen des Solvens und Trocknung des Produktes im Vakuum wird **32** als grüner Feststoff erhalten (11.1 g, 49.1 mmol, 98%).



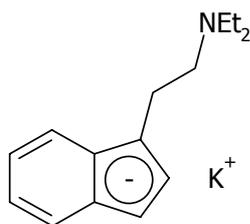
32

¹H-NMR (THF-d₈): δ = 1.89 (s, 6H, N-CH₃), 2.35 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, N-CH₂-CH₂), 2.77 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, N-CH₂-CH₂), 5.56 (d, 1H, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, **H2**), 6.06 (d, 1H, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, **H3**), 6.27 - 6.31 (m, 2H, **H4,H7**), 7.05 - 7.12 (m, 2H, **H5,H6**).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = 26.9 (N-CH₂-CH₂), 45.2 (N-CH₃), 62.9 (N-CH₂-CH₂), 91.4 (**C2**), 104.9 (**C1**), 112.9 (**C7**), 113.6 (**C4**), 116.8 (**C6**), 117.5 (**C5**), 119.4 (**C3**), 126.0 (**C8**), 128.9 (**C9**).

Kalium-[1-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenid] (**33**)

Gemäß einer der Darstellung von **32** analogen Reaktionsführung erhält man das Kaliumsalz **33** durch Umsetzung von **30** (10.77 g, 50.0 mmol) mit Kaliumhydrid (2.01 g, 50.1 mmol) als gelben Feststoff (10.29 g, 40.6 mmol, 81%).



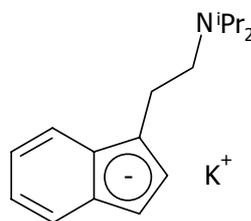
33

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, N-CH₂-CH₃), 2.50 (q, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, N-CH₂-CH₃), 2.62 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, N-CH₂-CH₂), 2.84 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, N-CH₂-CH₂), 5.61 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, **H2**), 6.16 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, **H3**), 6.33 - 6.35 (m, 2H, **H4,H7**), 7.12 - 7.15 (m, 2H, **H5,H6**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): δ = 11.5 (N-CH₂-CH₃), 26.5 (N-CH₂-CH₂), 46.6 (N-CH₂-CH₃), 56.0 (N-CH₂-CH₂), 91.5 (**C2**), 105.1 (**C1**), 112.8 (**C7**), 113.2 (**C4**), 116.8 (**C6**), 117.6 (**C5**), 119.5 (**C3**), 126.3 (**C8**), 128.9 (**C9**).

Kalium-[1-(2-(*N,N*-diisopropylamino)ethyl)indenid] (**34**)

In gleicher Weise wie für **32** und **33** beschrieben ist das Diisopropyl-Derivat **34** aus der Reaktion von **31** (12.17 g, 50.0 mmol) mit Kaliumhydrid (2.01 g, 50.1 mmol) als brauner Feststoff zugänglich (12.98 g, 46.1 mmol, 92%).



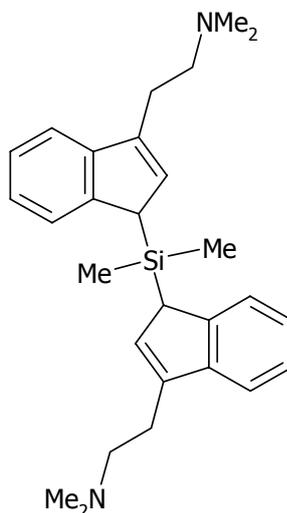
34

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ = 1.13 (d, 12H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, N-CH-(CH₃)₂), 2.59 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, N-CH₂-CH₂), 2.82 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, N-CH₂-CH₂), 3.17 (sept, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, N-CH-(CH₃)₂), 5.64 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, **H2**), 6.29 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, **H3**), 6.32 - 6.36 (m, 2H, **H4,H7**), 7.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5,H4}} = 3.8$ Hz, $^3J_{\text{H5,H6}} = 2.5$ Hz, **H5**), 7.19 (dd, 1H, $^3J_{\text{H6,H7}} = 3.8$ Hz, $^3J_{\text{H6,H5}} = 2.5$ Hz, **H6**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 21.7$ (N-CH-(CH_3) $_2$), 32.4 (N-CH $_2$ -CH $_2$ -), 49.3 (N-CH $_2$ -CH $_2$), 49.5 (N-CH-(CH_3) $_2$), 91.2 (**C2**), 105.9 (**C1**), 112.4 (**C7**), 113.0 (**C4**), 117.0 (**C6**), 117.9 (**C5**), 118.9 (**C3**), 126.6 (**C8**), 128.9 (**C9**).

***rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl)indenyl)]dimethylsilan (**35**); Standardvorschrift**

Eine Lösung von Kalium-[1-(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl)indenid] (**32**) (5.00 g, 22.2 mmol) in THF (35 mL) wird auf -40 °C gekühlt. Daraufhin tropft man mit Hilfe einer Kanüle Dimethyldichlorsilan (1.15 g, 8.91 mmol) in THF (25 mL) langsam zu. Nach Erwärmung des kastanienbraunen Reaktionsgemisches auf RT wird weitere 18 h gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum extrahiert man den verbleibenden Rückstand mit n Hexan (70 mL) und filtriert vom unlöslichen KCl ab. Das Lösungsmittel wird abermals im Vakuum entfernt und man erhält **35** in Form eines anteilsgleichen *rac/meso*-Gemisches als orangerotes Öl (2.57 g, 5.97 mmol, 67%). Die Kristallisation bei 4 °C über sechs Wochen liefert Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



35

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.52, -0.32, -0.07$ ($3 \times s$, 6H, Si-CH $_3$), 2.16, 2.18 ($2 \times s$, 12H, N-CH $_3$), 2.51 – 2.83 (m, 8H, N-CH $_2$ -CH $_2$), 3.47 (b, 2H, **H1**), 6.08, 6.29 ($2 \times b$, 2H, **H2**), 7.17 – 7.49 (m, 8H, **H5,H6,H4,H7**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -7.0, -5.9, -4.5$ (Si-CH₃), 26.6, 26.8 (N-CH₂-CH₂), 43.8, 43.9 (C1), 45.5, 45.5 (N-CH₃), 59.2, 59.3 (N-CH₂-CH₂), 119.6, 119.6 (C4), 123.4, 123.4, 124.3, 124.3, 125.3, 125.3 (C7,C6,C5), 130.2, 130.2 (C2), 140.6, 140.8 (C8), 145.1, 145.2 (C9), 145.9, 146.0 (C3).

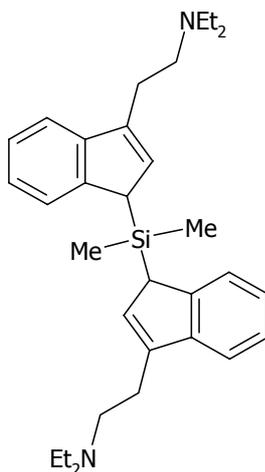
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.5, 6.0$.

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 430 (4) [M^+], 372 (8) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NCH}_2$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}$ (430.72 g/mol): C, 78.08; H, 8.89; N, 6.50. Gef.: C, 78.21; H, 9.17; N, 6.33.

***rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]dimethylsilan (**36**)**

In Analogie zur Synthese von **35** erfolgt die Darstellung von **36** durch Reaktion des Kalium-Salzes **33** (5.63 g, 22.2 mmol) mit Me_2SiCl_2 (1.15 g, 8.91 mmol). Das ölige orangebraune Produkt wird als 1:1-Gemisch beider Diastereomere erhalten (2.67 g, 5.48 mmol, 62%).



36

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.50, -0.32, -0.06$ (3 \times s, 6H, Si-CH₃), 0.99 - 1.03 (m, 12H, N-CH₂-CH₃), 2.49 - 2.54 (m, 8H, N-CH₂-CH₃), 2.71 - 2.84 (m, 8H, N-CH₂-CH₂), 3.48, 3.50 (2 \times d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, **H1**), 6.09, 6.32 (2 \times d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz **H2**), 7.17 - 7.53 (m, 8H, **H5,H6,H4,H7**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -6.9, -5.9, -4.5$ (Si-CH₃), 12.6, 12.6 (N-CH₂-CH₃), 26.3, 26.4 (N-CH₂-CH₂), 43.8, 43.9 (C1), 47.3, 47.3 (N-CH₂-CH₃), 52.8, 53.0 (N-CH₂-CH₂), 119.6, 119.6 (C4), 123.4, 123.5, 124.3, 124.4, 125.3, 125.3 (C7,C6,C5), 130.1, 130.2 (C2), 141.0, 141.2 (C8), 145.2, 145.3 (C9), 146.0, 146.0 (C3).

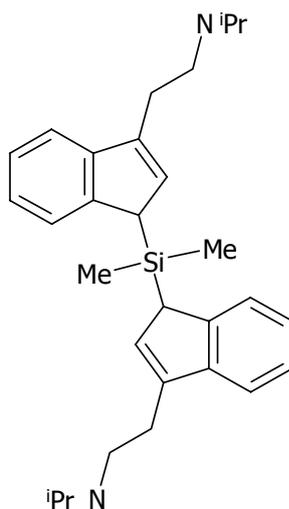
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.3, 5.7$.

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 486 (3) [M^+], 400 (10) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{NCH}_2$], 86 (100) [$\text{Et}_2\text{NCH}_2^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}$ (486.83 g/mol): C, 78.95; H, 9.52; N, 5.75. Gef.: C, 78.44; H, 9.76; N, 5.75.

***rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diisopropylamino)ethyl)indenyl)]dimethylsilan (37)**

Eine der Darstellung von **35** entsprechende Reaktionsführung liefert aus **34** (6.25 g, 22.2 mmol) und Me_2SiCl_2 (1.15 g, 8.91 mmol) ein 1:1 *rac/meso*-Gemisch von **37** als hochviskoses braunes Öl (2.90 g, 5.35 mmol, 60%).



37

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.47, -0.29, -0.03$ ($3 \times \text{s}$, 6H, Si- CH_3), 1.01 - 1.03 (m, 24H, N-CH-(CH_3) $_2$), 2.75 - 3.05 (m, 12H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, N-CH-(CH_3) $_2$), 3.48, 3.52 ($2 \times \text{b}$, 2H, **H1**), 6.11, 6.35 ($2 \times \text{b}$, 2H, **H2**), 7.17 - 7.59 (m, 8H, **H5,H6,H4,H7**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6.9, -5.7, -4.2$ (Si- CH_3), 21.1, 21.2 (N-CH-(CH_3) $_2$), 31.0, 31.0 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 43.8, 43.8 (**C1**), 45.2, 45.3 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 48.7, 48.8 (N-CH-(CH_3) $_2$), 119.7, 119.7 (**C4**), 123.5, 123.5, 124.3, 124.4, 125.4, 125.4 (**C7,C6,C5**), 129.9, 130.0 (**C2**), 141.4, 141.6 (**C8**), 145.4, 145.4 (**C9**), 145.9, 146.0 (**C3**).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.3, 5.7$.

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 114 (100) [$^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}$ (542.92 g/mol): C, 79.64; H, 9.80; N, 5.16. Gef.: C, 79.26; H, 9.80; N, 5.14.

Hydrolysestabilität von *rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)-indenyl)]dimethylsilan (36**) in H_2O**

Rac/meso-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]dimethylsilan (**36**) (0.20 g, 0.41 mmol) wird mit entgastem H_2O (10 mL, 555.08 mmol) versetzt und 18 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein orangebrauner öliger Rückstand. Die NMR-spektroskopischen Daten des Produktes in C_6D_6 entsprechen denen von **36**.

Hydrolysestabilität von *rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)-indenyl)]dimethylsilan (36**) in organischen Solventien**

Zu einer Lösung von **36** (0.20 g, 0.41 mmol) in THF (10 mL) gibt man bei RT entgastes H_2O (1 mL, 55.51 mmol). Nach 18 h Rühren und Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein orangebrauner öliger Rückstand erhalten, dessen NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6) denen des Eduktes **36** entsprechen.

Oxidationsstabilität von *rac/meso*-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)-indenyl)]dimethylsilan (**36**)

Eine Lösung von **36** (0.20 g, 0.41 mmol) in THF (10 mL) wird bei RT unter Luftkontakt 18 h gerührt. Entfernen des Solvens im Vakuum liefert ein orangebraunes Öl, dessen NMR-spektroskopische Daten in C₆D₆ mit denen des Eduktes **36** identisch sind.

Versuche zur Synthese und Isolierung von Dimethylsilandiyl[bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]dilithium (**38**)

(A) Eine kastanienbraune Lösung von **36** (2.00 g, 4.11 mmol) in Et₂O (40 mL) wird bei -40 °C tropfenweise mit ^tBuLi-Lösung (5.20 mL, 8.30 mmol) versetzt. Nach 16stündigem Rühren unter langsamer Erwärmung auf RT entfernt man die Solventien im Vakuum und wäscht den verbleibenden beigefarbenen Rückstand mehrmalig mit ⁿHexan (je 25 mL). Nach Trocknung im Vakuum erhält man einen hellgelblichen Feststoff (1.53 g), dessen zahlreiche Signale im ¹H-NMR-Spektrum (THF-d₈) nicht zugeordnet werden können.

(B) Zu einer Lösung von **36** (2.35 g, 4.83 mmol) in Et₂O (50 mL) gibt man bei -80 °C tropfenweise ⁿBuLi-Lösung (6.10 mL, 9.76 mmol). Unter langsamer Erwärmung auf RT wird das Reaktionsgemisch 16 h lang gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende beigefarbene Rückstand mit ⁿHexan (3 × 25 mL) gewaschen. Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen hellgelblichen Feststoff (1.84 g). Eine Zuordnung der Vielzahl von Resonanzsignalen im ¹H-NMR-Spektrum (THF-d₈) ist nicht möglich.

1.4.3. Chirale *ansa*-Zirconocene

Exemplarischer Versuch der Synthese von *rac/meso*-Dimethylsilandiyl[bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]-titanocendichlorid (*rac/meso*-39) via Salzmetathese

Man tropft eine ⁿBuLi-Lösung (2.00 mL, 3.20 mmol) langsam zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von **36** (0.73 g, 1.50 mmol) in THF (35 mL). Nach 4 h Rühren unter langsamer Erwärmung auf RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man nimmt den beigefarbenen Rückstand in Toluol (30 mL) auf und kühlt die resultierende Suspension erneut auf -80 °C. Mittels einer Kanüle wird eine orangefarbene Lösung von Titan-tetrachlorid (0.28 g, 1.50 mmol) in Toluol (15 mL) langsam tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Erwärmung auf RT 18 h gerührt. Man filtriert von den unlöslichen Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Es verbleibt ein braunes Öl (0.55 g), dessen ¹H-NMR-spektroskopische Daten (C₆D₆) aufgrund einer Vielzahl von Resonanzsignalen nicht interpretierbar sind.

Exemplarischer Versuch der Synthese von *rac/meso*-Dimethylsilandiyl[bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]-zirconocendichlorid (*rac/meso*-40) via Salz-Metathese

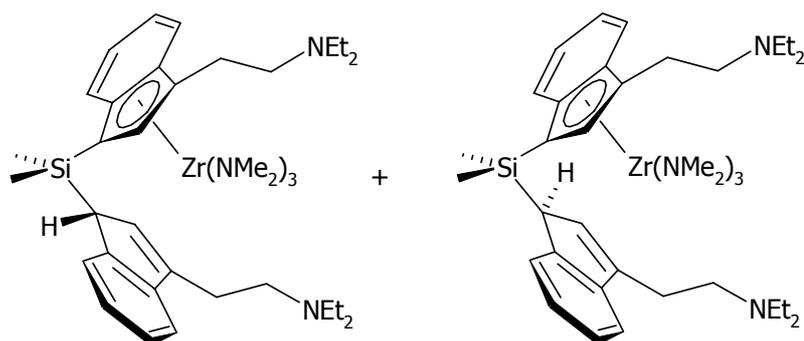
Eine Lösung von **36** (0.56 g, 1.16 mmol) in THF (30 mL) wird bei -80 °C tropfenweise mit ⁿBuLi-Lösung (1.50 mL, 2.40 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei langsamer Erwärmung auf RT entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der beigefarbene Rückstand wird in Toluol (25 mL) aufgenommen und die entstehende Suspension auf -80 °C gekühlt. Man gibt Zirconium-tetrachlorid (0.27 g, 1.16 mmol) portionsweise als Feststoff zu und läßt das orangefarbene Reaktionsgemisch innerhalb von 18 h unter kontinuierlichem Rühren auf RT erwärmen. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf 15 mL eingeeengt. Nach 4 d Lagerung bei -60 °C ist ein amorpher orangefarbener Feststoff ausgefallen, der in der Kälte isoliert wird. Die abschließende Trocknung im Vakuum liefert ein mittels NMR-spektroskopischer Methoden (C₆D₆) nicht näher identifizierbares Produktgemisch.

**Systematische Untersuchungen zur Bildung von
rac/meso-Dimethylsilandiyl[bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]-
zirconocenbis(amid) (*rac/meso*-42)**

(S) Variation des Reaktionssystems bei konstanter Reaktionstemperatur

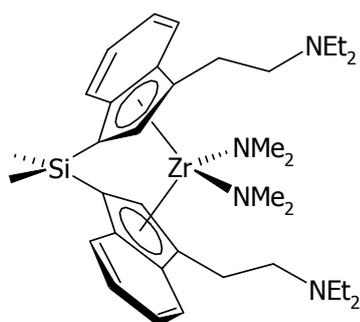
(S1) Dissipatives System bei hoher Temperatur

In einem Schlenkkolben mit aufgesetzter Destillationskolonne (30 cm × 1.5 cm) löst man $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.30 g, 1.12 mmol) in $^n\text{Octan}$ (20 mL). Nach Zugabe von *rac/meso*-**36** (0.55 g, 1.12 mmol) und 15minütigem Rühren bei RT wird der klaren gelben Reaktionslösung eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe entnommen. Das umgehend aufgenommene Spektrum zeigt ausschließlich die Resonanzen der nicht umgesetzten Edukte *rac/meso*-**36** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang unter Farbänderung hin zu orangefarben refluxiert, woraufhin eine erneute $^1\text{H-NMR}$ -Probe die Bildung der Halbsandwich-Komplexe **41** und geringer Mengen Dimethylamin belegt. Bei konstanter Temperatur entfernt man über eine Dauer von 6 h das entstehende HNMe_2 unter sukzessiver Farbvertiefung wiederholt im Hochvakuum, wobei der Reaktionsverlauf in Intervallen von jeweils 90 min NMR-spektroskopisch dokumentiert wird. Leitet man geringe Mengen von Dimethylamin wieder in das Gemisch ein, so erweist sich der Reaktionsfortschritt als reversibel. Eine vollständige Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum liefert schließlich ein Gemisch beider diastereomeren Halbsandwich-Komplexe **41** (60 %) sowie der *ansa*-Zirconocene *rac*-**42** (32 %) und *meso*-**42** (8 %) in Form eines hochgradig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen tiefroten Öls. Die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **41**, *rac*-**42** und *meso*-**42** sind untenstehend aufgeführt. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 12 h hat unter den geschilderten Bedingungen keine weiteren Auswirkungen auf die Produktverteilung und geht einher mit der Bildung unlöslicher Nebenprodukte.



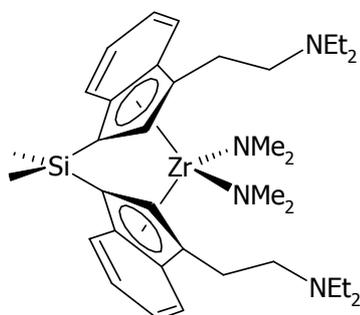
41

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.14, 0.32, 0.46, 0.59$ ($4 \times \text{s}, 4 \times 3\text{H}, \text{Si-CH}_3$), $2.77, 2.78$ ($2 \times \text{s}, 2 \times 18\text{H}, \text{N-CH}_3$).



***rac*-42**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.87$ (s, 6H, Si-CH₃), 2.39 (s, 12H, N-CH₃), 6.20 (s, 2H, **H2**).



***meso*-42**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.66$ (s, 3H, Si-CH₃), 1.09 (s, 3H, Si-CH₃), 1.73 (s, 6H, N-CH₃), 3.00 (s, 6H, N-CH₃).

(S2) Stationäres System bei hoher Temperatur

In einem mit Rückflußkühler und Blasenähler ausgestatteten Schlenk Kolben wird eine Lösung von $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.28 g, 1.04 mmol) in $^n\text{Octan}$ (20 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von ***rac/meso-36*** (0.51 g, 1.04 mmol) refluxiert man das sich orange färbende Reaktionsgemisch ohne kontinuierlichen Ar-Strom über 8 h. Währenddessen wird der Reaktionsverlauf in Zeitintervallen von jeweils 90 min mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6) verfolgt. Neben den Resonanzen der unvollständig umgesetzten Vorstufen ***rac/meso-36*** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ist die Bildung der Halbsandwich-Komplexe **41** und die Entstehung von HNMe_2 zu beobachten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit über 18 h auf 72 h unter weiterer NMR-spektroskopischer Kontrolle hat keinerlei Auswirkungen auf die Produktverteilung und wird begleitet von der Bildung unlöslicher Nebenprodukte.

(T) Variation der Reaktionstemperatur bei identischem Reaktionssystem

(T1) Erhöhte Temperatur bei dissipativer Reaktionsführung

Eine der Umsetzung **(S1)** analoge Reaktionsführung wird mit $^n\text{Decan}$ ($K_p = 174\text{ °C}$) anstelle von $^n\text{Octan}$ ($K_p = 125 - 127\text{ °C}$) als Reaktionsmedium durchgeführt. Aus der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes geht hervor, daß weder eine Veränderung der resultierenden Produktverteilung noch eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Es wird lediglich die verstärkte Bildung unlöslicher Nebenprodukte beobachtet.

(T2) Erniedrigte Temperatur bei dissipativer Reaktionsführung

In einer der Umsetzung **(S1)** analogen Reaktionsführung wird anstelle von $^n\text{Octan}$ ($K_p = 125 - 127\text{ °C}$) $^n\text{Hexan}$ ($K_p = 69\text{ °C}$) als Reaktionsmedium eingesetzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Dokumentation des Reaktionsverlaufes belegt eine identische Produktverteilung im Gleichgewicht, die jedoch erst nach einer Reaktionsdauer von 18 h erreicht ist. Eine darüber hinaus gehende Verlängerung der Reaktionszeit hat ausschließlich die einsetzende Bildung unlöslicher Nebenprodukte zur Folge.

**Exemplarischer Versuch der Synthese von *rac/meso*-Dimethylsilandiyl-
[bis(3,3'-(2-(*N,N*-diethylamino)ethyl)indenyl)]titanocenbis(amid)
(*rac/meso*-43) via Amin-Eliminierung**

Zu einer tiefroten Lösung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.27 g, 1.20 mmol) in $^n\text{Octan}$ (25 mL) gibt man in einem Schlenkkolben mit aufgesetzter Destillationskolonne (30 cm \times 1.5 cm) ***rac/meso*-36** (0.58 g, 1.20 mmol). Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 8 h zum Rückfluß erhitzt, wobei man in regelmäßigen Intervallen kurzzeitig Hochvakuum anlegt. Über den gesamten Zeitraum wird der Reaktionsverlauf in Abständen von jeweils 90 min ^1H -NMR-spektroskopisch (C_6D_6) dokumentiert. Die aufgenommenen Spektren zeigen ausschließlich die Resonanzen der nicht umgesetzten Edukte $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und ***rac/meso*-36**. Eine Ausdehnung der Reaktionsdauer auf 72 h führt zur Bildung unlöslicher sowie spektroskopisch nicht identifizierbarer löslicher Produkte.

1.5. Literatur & Anmerkungen

Titelbild: Molekülstruktur von **(R,R)-35** im Festkörper.

- [1] (a) C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127.
(b) C. Müller, P. Jutzi, *Synthesis* **2000**, *3*, 389.
(c) I.L. Fedushkin, S. Dechert, H. Schumann, *Organometallics* **2000**, *19*, 4066.
(d) H. Schumann, F. Erbstein, J. Demtschuk, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1457.
(e) H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1998**, *17*, 5324.
(f) H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
(g) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175.
(h) P. Jutzi, J. Dahlhaus, M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, C1.
(i) R. Anwander, W.A. Herrmann, W. Scherer, F.C. Munck. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 163.
- [2] (a) A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388.
(b) E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Prosenc, U. Rief, W. Röhl, O. Weyand, B. Dorer, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 63.
(c) H.J.G. Luttikhedde, R.P. Leino, C.-E. Wilén, J.H. Näsman, M.J. Ahlgrén, T.A. Pakkanen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3092.
(d) H. Plenio, D. Burth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 269.
- [3] (a) R.D. Broene, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12569.
(b) R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4911.
- [4] (a) S.R. Hitchcock, J.J. Situ, J.A. Covel, M.M. Olmstead, M.H. Nantz, *Organometallics* **1995**, *14*, 3732.
(b) R.L. Halterman, T.M. Ramsey, *Organometallics* **1993**, *12*, 2879.
(c) S.L. Colletti, R.L. Halterman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1005.

- [5] Z. Chen, R.L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2276.
- [6] (a) S. Collins, B.A. Kuntz, Y. Hong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4154.
(b) F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 180.
- [7] (a) M.B. Carter, B. Schiøtt, A. Gutiérrez, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11667.
(b) R.L. Halterman, T.M. Ramsey, Z. Chen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2642.
- [8] (a) J.B. Jaquith, J. Gaun, S. Wang, S. Collins, *Organometallics* **1995**, *14*, 1079.
(b) Y. Hong, B.A. Kuntz, S. Collins, *Organometallics* **1993**, *12*, 964.
- [9] S. Hong, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.
- [10] J.P. Banovetz, K.M. Stein, R.M. Waymouth, *Organometallics* **1991**, *10*, 3430.
- [11] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663.
- [12] P. Jutzi, T. Redeker, *Organometallics* **1997**, *16*, 1343.
- [13] C. Müller, D. Lilge, M.O. Kristen, P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 800.
- [14] G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011.
- [15] (a) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
(b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
(c) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
(d) M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
(e) G. Fink, R. Mühlhaupt, H.H. Brintzinger in *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
(f) P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.

- [16] (a) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527.
(b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495.
(c) P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 179.
- [17] (a) J. Kleimeier, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1995**.
(b) P. Jutzi, J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 287.
- [18] T. Hagemeister, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **2000**.
- [19] (a) T. Redeker, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1997**.
(b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1509.
(b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 4135.
(d) Y.L. Qian, R.W. Guo, J.L. Huang, K. Jonas, *Chin. Chem. Lett.* **1996**, *7*, 1139.
- [20] R.P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* 1996, **15**, 286.
- [21] (a) A.J. Ashe III, X. Fang, J.W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 2288.
(b) H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69.
(c) D.S. Stelck, P.J. Shapiro, N. Basicckes, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4546.
- [22] H. Köpf, N. Klouras, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 243.
- [23] Brücken mit nur einem Kohlenstoffatom können durch die beschriebene Synthesestrategie nicht realisiert werden, da 1,1-Dihalogenverbindungen bei der Umsetzung mit Alkaliorganylen zu Carbenen reagieren. Die Einführung einer C₁-Brücke erfordert daher alternative Syntheserouten, wie beispielsweise die nucleophile Addition eines (gegebenenfalls expandierten) Cyclopentadienid-Ions an die exocyclische Doppelbindung von Fulvenen.

- [24] E. Maréchal, A. Lepert, *Bull. Soc. Chim.* **1967**, 2954.
- [25] (a) F.R.W.P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63.
(b) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- [26] (a) W. Spaleck, A. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1373.
(b) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrman, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, 14, 499.
- [27] R. M. Shaltout, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 205.
- [28] (a) W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrman, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, 13, 954.
(b) K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 171.
- [29] K.A.O. Starzewski, W.M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2588.
- [30] C. Quian, J. Guo, C. Yi, J. Sun, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3441.
- [31] Für den Kettenabbruch durch β -H-Eliminierung ist eine Überlappung der betroffenen C-H- σ -Bindung mit dem unbesetzten Orbital des Zirconocenium-Kations erforderlich. Hierzu müssen die beiden ersten Kohlenstoffatome der wachsenden Polymerkette, C $_{\alpha}$ und C $_{\beta}$, sowie das β -H-Atom und das Zentralmetall annähernd planar angeordnet sein [\rightarrow **Kapitel 3.3.2.**]. Dies wird mittels einer β -H-agostischen Wechselwirkung erreicht, deren Ausbildung bei starker sterischer Belastung durch den Substituenten in 3-Position erschwert ist.
- [32] (a) C. Müller, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000**.
(b) C. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1997**.

(c) Syndiotaktisches Polypropylen (^sPP) ist ausschließlich auf Metallocen-katalysiertem Wege zugänglich. Es zeichnet sich durch die streng alternierende Anordnung der Methylgruppen entlang des Polymerrückgrates aus (Abb. 34). Dieser Werkstoff verfügt über eine außergewöhnliche Transparenz und Schlagzähigkeit sowie eine gute Beständigkeit gegen γ -Strahlung. Als Folge des sehr niedrigen Schmelzpunktes eignet er sich aufgrund seiner geringen Härte und Steifigkeit hervorragend für die Herstellung verschiedenster Folien.

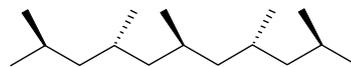


Abb. 34: Syndiotaktisches Polypropylen.

- [33] Mit Propylen als einfachstem α -Olefin wird auf diese Weise isotaktisches Metallocen-Polypropylen (*m*-PP) produziert, welches eine extreme Härte und Steifigkeit aufweist. Diese Materialeigenschaften werden durch die gleichartige räumliche Anordnung der von der Polymerkette ausgehenden Methylgruppen bedingt (Abb. 35). Es ist seit 1995 kommerziell erhältlich und findet Verwendung als Schutzhüllenmaterial für digitale Datenträger wie Compact Discs (CD) bzw. Digital Versatile Discs (DVD) sowie bei der Herstellung von Joghurtbechern, Einwegspritzen und diversen anderen Verpackungsmaterialien.

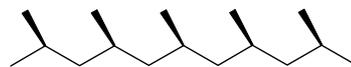


Abb. 35: Isotaktisches Polypropylen.

- [34] Im ataktischen Polypropylen (^aPP) sind die Methylgruppen entlang des Polymerrückgrates in statistischer Verteilung orientiert (Abb. 36). Diese uneinheitliche Mikrostruktur bedingt eine geringe Härte und einen extrem niedrigen Schmelzpunkt des Polymers.

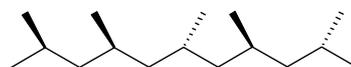


Abb. 36: Ataktisches Polypropylen.

- [35] J.N. Christopher, G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038.
- [36] S.P. Diefenbach, M.S. Ao, J.M. Power, J.R. Strickler, U.S. Patent 5,302,703, 1994.
- [37] I. Kim, R.F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 489.
- [38] J.C. Winter, P.K. Gessner, D.D. Godse, *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 856.
- [39] (a) P. Jutzi, M. Bangel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C18.
(b) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou, C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 155.
(c) W.S. Rees Jr., K.A. Dippel, *Org. Prep. Proc. Intl.* **1992**, *24*, 527.
- [40] T.E. Ready, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 21.
- [41] (a) S.S. Rigby, L. Girard, A.D. Bain, M.J. McGlinchey, *Organometallics* **1995**, *14*, 1798.
(b) S.S. Rigby, H.K. Gupta, N.H. Werstiuk, A.D. Bain, M.J. McGlinchey, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2787.
(c) Y.X. Chen, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Organometallics* **1993**, *12*, 4607.
(d) E. Marechal, J.P. Tortal, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, *267*, 467.
(e) L.H. Sommer, N.S. Marans, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5135.
- [42] H. Schumann, F. Erbstein, D.F. Karasiak, I.L. Fedushkin, J. Demtschuk, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 781.
- [43] Die in Tabelle 1 verwendeten Bezeichnungen C(8) und C(9) bzw. C(21) und C(22) resultieren aus den Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die betreffenden Kerne im Rahmen dieser Arbeit ansonsten IUPAC-konform als C(2) und C(3) bezeichnet.

- [44] (a) G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030.
(b) G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024.
(c) G.M. Diamond, S. Rodewald, R.F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- [45] (a) D.M. Giolando, K. Kirschbaum, L.J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3887.
(b) R.A. Andersen, D.B. Beach, W.L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2741.
(c) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava in *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, West Sussex, **1980**.
(d) D.C. Bradley, M.H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273.
- [46] W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169.
- [47] Tetrakis(dimethylamido)titan(IV) wurde unter Abwandlung der in Lit. [48] beschriebenen Methode zur Darstellung von $Zr(NMe_2)_4$ synthetisiert.
- [48] G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024.

Kapitel 2

Beiträge zu Reduktionschemie und Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden (M = Ti, Zr)



2.1. Einleitung

Die Organyle der Gruppe-4-Elemente Titan und Zirconium waren als Reagenzien und Katalysatoren in der präparativen Chemie bis zu Zieglers bahnbrechenden Entdeckungen der Jahre 1952-1956 weitgehend bedeutungslos.¹ Aus der inzwischen großen Zahl ihrer bekannten metallorganischen Verbindungen sind es insbesondere die gewinkelten Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe, welche Eingang in zahlreiche synthetische Prozesse gefunden haben. Speziell die einfachen Metallocendichloride zeichnen sich durch kommerzielle Verfügbarkeit bei niedrigen Kosten und eine geringe intrinsische Toxizität aus, so daß ihr Einsatz häufig nicht auf katalytische Anwendungen beschränkt ist. Zahlreiche stöchiometrische Reaktionsführungen mit Titanocen- oder Zirconocendichlorid als Reagenz zählen mittlerweile zum Standardrepertoire des Organischen Chemikers, so zum Beispiel Deoxygenierungen,² Dehalogenierungen³ und Hydroxylierungen⁴ an diversen organischen Substraten. Katalytische Anwendungen der Gruppe-4-Metallocene umfassen neben ihrer überragenden Bedeutung in der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation⁵ und in der dehydrierenden Polymerisation von Silanen⁶ die katalytische Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe,⁷ Hydrosilylierungen,⁸ Diels-Alder-Cycloadditionen,⁹ Olefin-Metathesen¹⁰ und verschiedene Cyclisierungs-Reaktionen.¹¹

In der Mehrzahl dieser Anwendungen fungieren hochreaktive, in einigen Fällen niedervalente Titan- oder Zirconium-Intermediate als katalytisch aktive Spezies, die durch Reduktion *in situ* aus entsprechenden Metallocen-Derivaten generiert werden.¹² Darüber hinaus eröffnen Gruppe-4-Metallocene in reduktiven Reaktionsführungen die Möglichkeit der Aktivierung kleiner Moleküle wie Kohlenmonoxid¹³ und Distickstoff.¹⁴ So formulieren jüngste Arbeiten auf diesem Gebiet die spektakuläre Perspektive einer homogen katalysierten Ammoniak-Synthese mittels niedervalenter Zirconocen-Derivate.¹⁵ Die Relevanz einfacher Metallocendihalogenide dieser Elemente ist jedoch keineswegs auf präparative Anwendungen beschränkt. Beispielsweise hat Titanocendichlorid pharmakologische Bedeutung erlangt, da es eine cytostatische Wirkung zeigt.¹⁶ Als limitierende Faktoren treten im pharmazeutischen Einsatz allerdings die unzureichende Löslichkeit unter physiologischen Bedingungen und bei diesbezüglich modifizierten Derivaten die mit den Substituenten massiv variierende Beständigkeit gegenüber Atmosphäerilien zu Tage.

Ausgehend von den bereits vorgestellten Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Gruppe-4-Metallocenen **1** und **2** (Abb. 37) werden in diesem Kapitel verschiedene Wege der reduktiven Generierung niedervalenter Spezies beschrieben. Die Möglichkeit einer Stabilisierung der resultierenden Verbindungen durch intramolekulare Koordination der Donor-Funktionalitäten wird untersucht; eine auf diese Weise veränderte elektronische und sterische Situation am Zentralmetall sollte sich massiv auf die Reaktivität derartiger Intermediate in etablierten Prozessen auswirken.

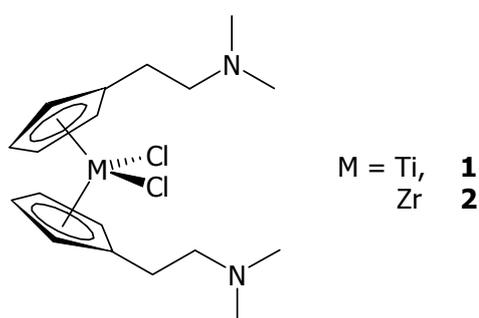


Abb. 37: Dimethylaminoethyl-funktionalisierte Titanocen- (**1**) und Zirconocendichloride (**2**).

Ferner wird die bislang nur fragmentarisch untersuchte Hydrolysestabilität der unsubstituierten Grundkörper Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid systematisch quantifiziert und verglichen mit dem entsprechenden Verhalten der homologen Dialkylaminoethyl-funktionalisierten Komplexe.

2.2. Bisheriger Kenntnisstand

2.2.1. *Bent*-Sandwichkomplexe der Elemente Titan und Zirconium

Die Chemie der Zirconium(IV)-Sandwichkomplexe begann im Jahre 1953 mit der Synthese von Cp_2ZrBr_2 aus Zirconiumtetrabromid und CpMgBr durch Cotton et al.¹⁷ Während die Darstellung von Titanocendichlorid (**43**) durch Umsetzung von NaCp mit Titanatetrachlorid bereits im darauffolgenden Jahr gelang,¹⁸ wurde Zirconocendichlorid (**44**) erst 1962 auf analogem Wege durch Samuel et al.¹⁹ synthetisiert (Abb. 38). Mitte der siebziger Jahre klärten Prout et al.²⁰ bzw. Clearfield et al.²¹ mittels der Röntgenstrukturanalyse die Molekülstrukturen dieser gewinkelten Sandwichkomplexe im Festkörper auf.

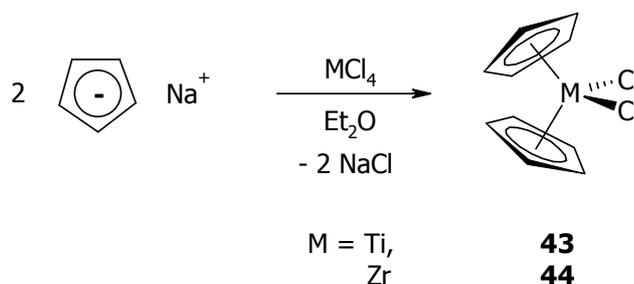


Abb. 38: Standardsynthesen von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (**43**) und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**44**).

Diese neutralen Metallocen(IV)dichloride sind formal *open shell*-Verbindungen, welche mit 16 Valenzelektronen koordinativ und elektronisch ungesättigt sind. Dennoch wird keine weitere Stabilisierung durch Koordination eines externen Donors an das Zentralmetall beobachtet. Während beide Komplexe in unpolaren Kohlenwasserstoffen schlecht löslich sind, zeigen sie eine gute Löslichkeit in polaren organischen Solventien wie Dichlormethan, Diethylether oder Tetrahydrofuran.

Polare protische Medien über kurzkettige Alkohole bis hin zu Wasser vermögen **43** und **44** bedingt zu lösen, es existieren jedoch nur spärliche Erkenntnisse über die Stabilitäten dieser Metallocene in derartigen Solventien.²² Titanocendichlorid, Zirconocendichlorid und einige ihrer Derivate haben immense Bedeutung als Präkatalysatoren in der homogenen, MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen erlangt.^{5,23}

Neben ihrer zentralen Rolle in industriellen Schlüsselprozessen haben die einfachen Metallocendihalogenide **43** und **44** sowie zahlreiche am C₅-Perimeter substituierte Derivate Relevanz im pharmazeutischen Bereich erlangt. Insbesondere Titanocendichlorid hat sich als effektives Antitumor-Agens erwiesen, dessen Wirkungsmechanismus in der Koordination nucleophiler Funktionalitäten der DNA an das Zentralmetall und der damit einhergehenden Inhibierung der Zellproliferation besteht. Gegenüber dem etablierten Carcinostatikum *cis*-Platin besitzt **43** den Vorteil, daß keine Schwermetalltoxizität beobachtet wird. Ebenso übt Titanocendichlorid eine cytotoxische Wirkung auf zahlreiche Zelllinien aus, die Resistenzen gegenüber *cis*-Platin aufweisen. Im Gegensatz hierzu werfen die unzureichende Löslichkeit und die limitierte Beständigkeit von **43** unter physiologischen Bedingungen Probleme in der Anwendung auf. Als Konsequenz dessen ist beispielsweise die exakte Natur der pharmakologisch aktiven Spezies nach wie vor unbekannt.²⁴ Die Synthese von Titanocenderivaten mit hydrophilen Liganden ist daher Gegenstand aktueller Arbeiten auf diesem Gebiet.¹⁶

2.2.2. Gruppe-4-Metallocene mit niedervalentem Zentralmetall

Die Metallorganische Chemie der Elemente Titan und Zirconium war lange Zeit ausschließlich durch die herausragende Stabilität der Oxidationsstufe +IV gekennzeichnet. Das außergewöhnliche Potential von Verbindungen dieser Elemente in niederen Oxidationsstufen dokumentierte sich erstmalig im Jahre 1955 mit Karl Zieglers Entwicklung des Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahrens (Abb. 39).¹

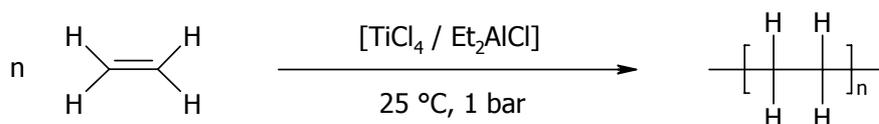


Abb. 39: Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren.

Als katalytisch aktive Spezies fungiert in diesem Prozeß oberflächenalkyliertes β -TiCl₃, welches infolge einer Reduktion von Titantetrachlorid durch Diethylaluminiumchlorid entsteht. Inzwischen sind zahlreiche essentielle Reaktionen der präparativen Chemie bekannt, in denen niedervalente Gruppe-4-Verbindungen als aktive Agentien involviert sind, allen voran die als McMurry-Reaktion bekannte Titan-vermittelte Kupplung von Carbonylverbindungen zu Alkenen.²⁵

Zumeist handelt es sich bei diesen Umsetzungstypen um heterogene Reaktionen, in denen Gruppe-4-Zentralmetalle in den hochreaktiven Oxidationsstufen 0 bis +III als Katalysatoren wirken; diese sind nicht molekularer Natur und daher von uneinheitlicher Beschaffenheit. Hierdurch werden mechanistische Studien im allgemeinen und eine Identifizierung der katalytisch aktiven Spezies im besonderen erschwert. Ein wesentlich detaillierteres Verständnis liegt auch hier homogen katalysierten Reaktionen zugrunde, die auf definierten molekularen Zwischenstufen basieren. In diesem Zusammenhang eignen sich insbesondere Cyclopentadienyl-Komplexe niedervalenter Gruppe-4-Metalle. Die einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Liganden dokumentieren sich in einer verringerten Lewis-Acidität der Zentralmetalle und einer signifikant erhöhten thermischen Stabilität der resultierenden Komplexe im Vergleich mit herkömmlichem niedervalenten Titan oder Zirconium.

Als Vorstufen von Gruppe-4-Metallocenen mit niedervalentem Zentralmetall dienen neben verschiedenen ihrer Derivate die einfachen Metallocendichloride **43** und **44**.¹² Allgemein kommt den Titanocenen im Kontext niedervalenter Verbindungen eine größere Bedeutung zu, da beim Element Titan die Oxidationsstufen +II und +III im Gegensatz zum höheren Gruppenhomologen Zirconium weitaus stabiler sind. So eröffnet Titanocendichlorid in reduktiven Reaktionen den Zugang zu einer Vielzahl niedervalenter Derivate. Beispielsweise hat die Umsetzung von **43** mit elementarem Aluminium oder Zink die Bildung der Ti(III)-Verbindung **45** zur Folge, welches im Festkörper und in Lösung als Dimer vorliegt (Abb. 40).²⁶

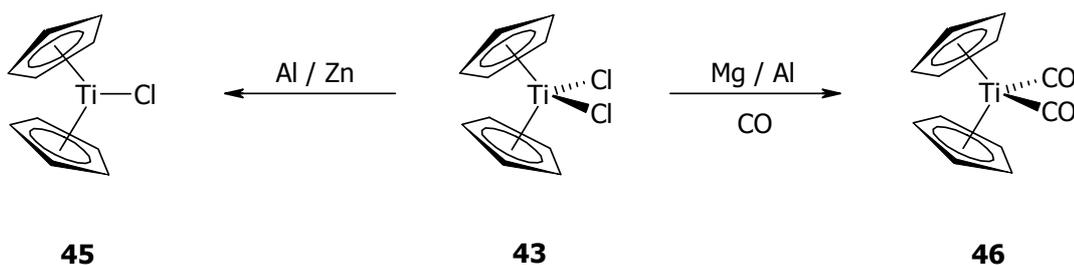


Abb. 40: Synthesen der Titanocene **45** und **46** mit niedervalentem Zentralmetall.

Eine vergleichbare Reaktionsführung unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre liefert Titanocendicarbonyl (**46**), einen wirkungsvollen Katalysator für Enin- und Diin-Cyclisierungen.²⁷ Das gegenüber Luft empfindliche Titanocendicarbonyl ist seit 1959 bekannt und bildete den ersten Vertreter von Carbonyl-Komplexen der Gruppe-4-Metalle.²⁸ Es weist eine gute thermische Stabilität auf und kann unter Schutzgasatmosphäre sowie Lichtausschluß unzersetzt gelagert werden.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

2.3.1. Synthese molekularer Spezies mit niedervalenten Gruppe-4-Metallen

Im folgenden werden Variationen reduktiver Reaktionsführungen zur Synthese von Gruppe-4-Metallocenen mit niedervalentem Zentralmetall beschrieben. Unter Einsatz diverser Reduktionsmittel mit graduell abgestufter Reaktivität dienten die Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Komplexe **1** und **2** als Vorstufen. So lieferten die direkten Umsetzungen des Zirconocendichlorids **2** mit einem Überschuß an Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall in polaren wie auch in unpolaren Medien hellgelbliche ölige Feststoffe, die sich mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lediglich als freies [2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien²⁹ (**47**) und weitere Zersetzungsprodukte identifizieren ließen. Dieser Befund ist unabhängig von der Menge an eingesetztem Reduktionsmittel, da das Produkt einer stöchiometrischen Reaktionsführung identische spektroskopische Daten lieferte (Abb. 41). Derartige durch Alkalimetalle vermittelte reduktive Fünfringablösungen in Gegenwart schwacher Donoren sind seit geraumer Zeit als potentieller Zersetzungsweg von Metallocenen bekannt.³⁰

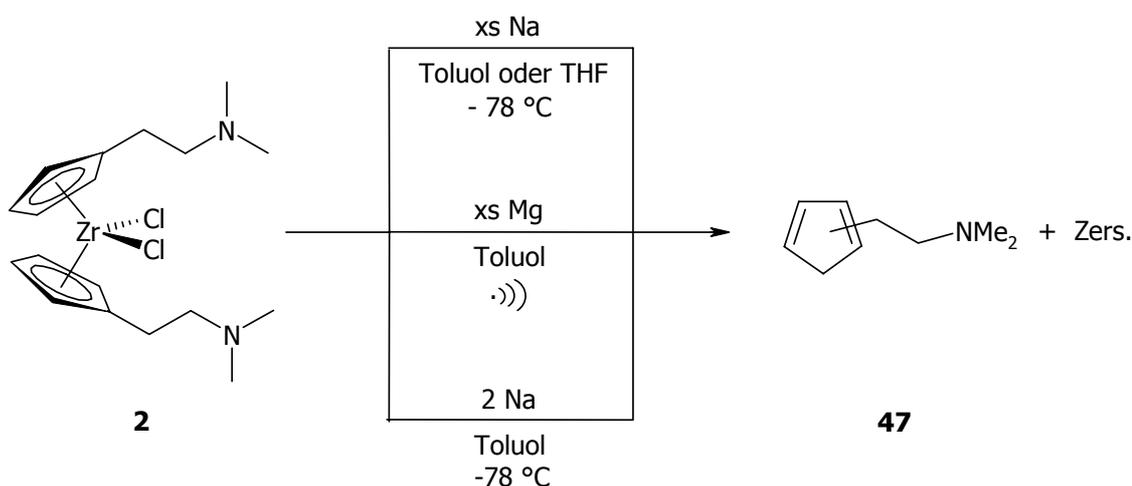


Abb. 41: Versuche zur Reduktion von **2** mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen.

Wurden daher als Reduktionsmittel mildere Reagenzien verwendet, so resultierten Produktgemische, die in ihrer Zusammensetzung den oben beschriebenen ähnelten (Abb. 42).

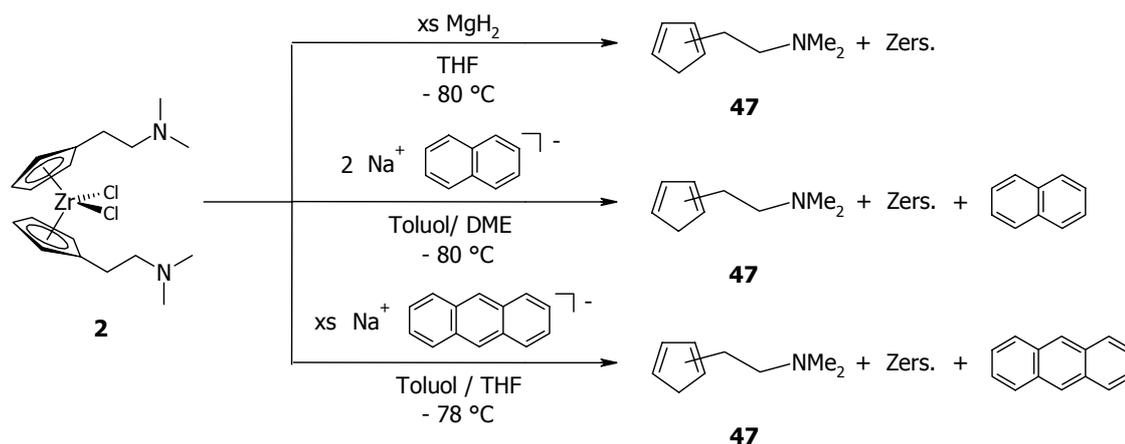


Abb. 42: Umsetzungen von **2** mit milden Reduktionsmitteln.

Während die Umsetzung mit Magnesiumhydrid wiederum zur Freisetzung des protonierten Liganden **47** und verschiedener anderer Zersetzungsprodukte führte, ließen sich die resultierenden Produktgemische aus Reaktionen mit Natrium-Naphthalinid bzw. Natrium-Anthracenid auf Basis der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten nicht im Detail aufschlüsseln. Außer den typischen Signalen der organischen Nebenprodukte Naphthalin und Anthracen waren jedoch auch in diesen Fällen die Resonanzen von **47** in geringer Intensität detektierbar.

Da Titanocene mit Zentralmetallen in niedrigen Oxidationsstufen im allgemeinen höhere Stabilitäten aufweisen als entsprechende Zirconium-Komplexe, wurden darüber hinaus Versuche zur Reduktion von **1** unternommen. Beim Einsatz von elementarem Magnesium unter Ultraschalleinwirkung beobachtet man sowohl bei stöchiometrischer Reaktionsführung als auch mit einem Überschuß an Reduktionsmittel die Zersetzung der Ausgangsverbindung (Abb. 43).

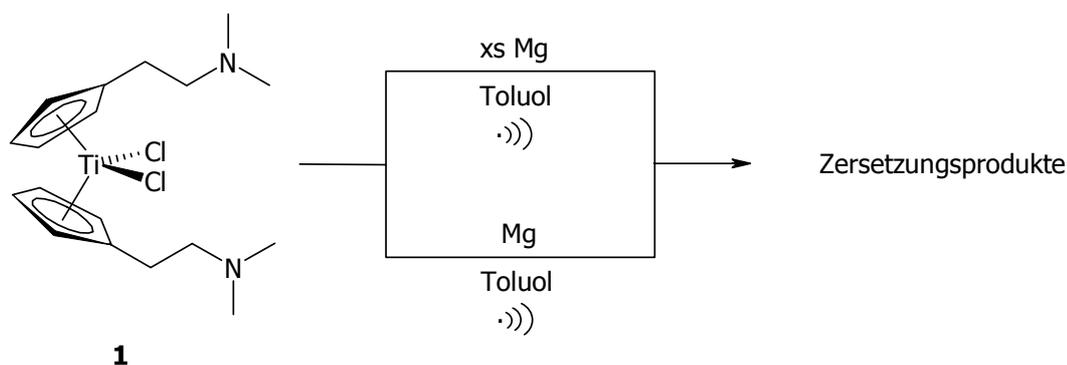


Abb. 43: Reaktionen von **1** mit elementarem Magnesium unter Ultraschallbedingungen.

Als Resümee dieser Beobachtungen erscheint die direkte Darstellung koordinativ ungesättigter Gruppe-4-Metallocene aus **1** und **2** unabhängig vom Reduktionspotential des eingesetzten Agens wenig erfolgversprechend. Offensichtlich zeigen die anvisierten Zielverbindungen ohne eine Möglichkeit der Stabilisierung durch externe Donoren aufgrund ihrer besonderen elektronischen Situation eine extrem hohe Reaktivität. In Analogie zu literaturbekannten Systemen sollte es sich hierbei um diamagnetische Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar und zwei unbesetzten, weitgehend metallzentrierten Molekülorbitalen handeln.³¹ Dies bedingt zahlreiche denkbare Zersetzungswege, die eine Freisetzung der Cyclopentadienyl-Liganden beinhalten; diese werden letztlich in ihrer protonierten Form **57** in den resultierenden Produktgemischen detektiert. Ferner hat sich die Einwirkung von Ultraschall als ungeeignet erwiesen, da sämtliche Reaktionen unter diesen drastischen Bedingungen zu nicht näher identifizierbaren Zersetzungsprodukten führen.

Als alternative Synthesestrategie für Gruppe-4-Metallocene mit niedervalentem Zentralmetall wurde daher die reduktive Carbonylierung gewählt. Sie zeichnet sich durch allgemein milde Reaktionsbedingungen aus und bietet die Option einer zusätzlichen Stabilisierung des elektronenreichen Metall(II)-Zentrums durch den σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden Kohlenmonoxid. So lieferte die Umsetzung von **1** mit einem Überschuß an Magnesiumamalgam unter CO-Atmosphäre 1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)titanocendicarbonyl (**48**) (Abb. 44).

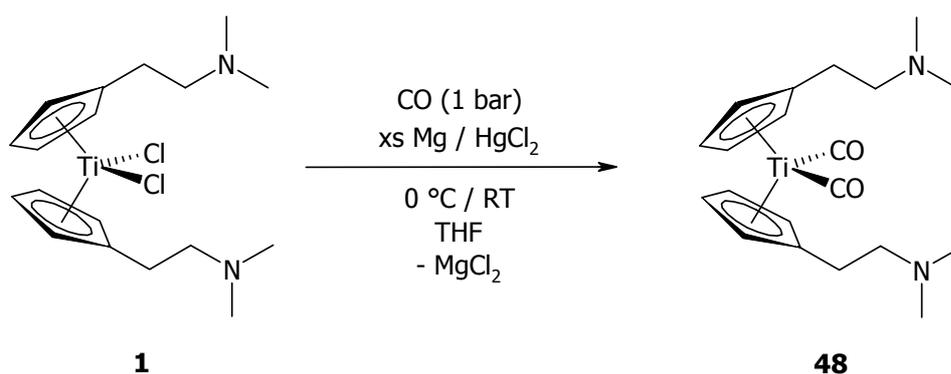
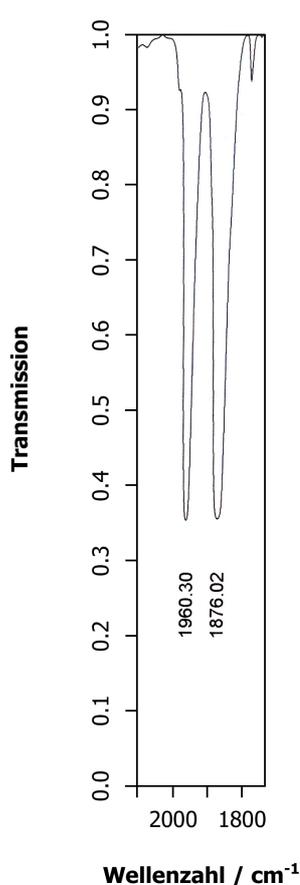


Abb. 44: Darstellung des Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Titanocendicarbonyls **48** durch reduktive Carbonylierung.

Verbindung **48** fällt nach Aufarbeitung unter Argon-Atmosphäre als blaugrauer diamagnetischer Feststoff an, der unter CO-Atmosphäre und Lichtausschluß bei 4 °C einige Tage lang unzersetzt gelagert werden kann. Das neuartige Titanocendicarbonyl zeigt eine gute Löslichkeit in unpolaren aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Charakterisierung von **48** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mit Hilfe der IR-Spektroskopie.

Hier dokumentieren die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (C_6D_6) einen ausgeprägten Hochfeld-Shift für die Resonanzen der Cp-Ringprotonen gegenüber den Signalen der Ausgangsverbindung **1**. Während im Falle von **48** zwei Triplets bei $\delta = 4.58$ ppm und 4.68 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz beobachtet werden, verursachen die analogen Kerne des entsprechenden Titanocendichlorids Resonanzen bei $\delta = 6.36$ ppm und 6.43 ppm (CD_2Cl_2).³⁴ Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß es sich bei **48** im Gegensatz zu **1** um eine elektronenreichere 18 VE-Spezies handelt, in der das Zentralmetall des weiteren keine -I-Effekt ausübenden Substituenten wie etwa Chloro-Liganden trägt. Weiterhin liegt diese chemische Verschiebung im Erwartungsbereich um $\delta = 4.57$ ppm (C_6D_6), der durch die Protonenresonanz des unsubstituierten Grundkörpers **46** definiert wird.²⁷ Darüber hinaus ist eine intramolekulare Koordination der Donor-Funktionalitäten an das Titan-Zentrum in Lösung auszuschließen. So verursachen die Methylen-Protonen der Dimethylaminoethyl-Einheiten zwei Triplets bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 2.14$ ppm und 2.29 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, während die endständige Methyl-Gruppe ein Singulett bei $\delta = 2.14$ ppm zeigt. Weder ein charakteristisches Multiplett-Aufspaltungsmuster der Methylen-Resonanzen noch eine signifikante Tieffeld-Verschiebung des Signals der Methyl-Gruppen werden beobachtet, wie dies für die Beispiele intramolekular koordinierender Dimethylaminoethyl-Substituenten bekannt ist.³² Dieser Befund wird primär durch die elektronische Situation in **48** bedingt, da ein mit 18 Valenzelektronen gesättigtes Titan(II)-Zentralmetall vorliegt, welches keiner Stabilisierung durch weitere Donoren bedarf.

Die eindeutige Identifizierung der von den Carbonyl-Gruppen hervorgerufenen intensitätsschwachen Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der raschen Zersetzung von **48** unter den gegebenen Meßbedingungen nicht möglich.



Ein entscheidendes Charakteristikum dieser Übergangsmetall-Carbonyl-Verbindung ist daher die Anzahl und Lage der Schwingungsbanden im IR-Spektrum. Komplex **48** weist in diesem Zusammenhang zwei intensive Absorptionen bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1876 \text{ cm}^{-1}$ und 1960 cm^{-1} auf (Film, ⁿHexan; Abb. 45). Diese werden durch die Streckschwingungen der Carbonyl-Liganden hervorgerufen und sind den zu erwartenden A₁- und B₁-Banden eines Moleküls der Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen. Die entsprechenden Signale des Grundkörpers Cp₂Ti(CO)₂ werden bei den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1899 \text{ cm}^{-1}$ und 1977 cm^{-1} detektiert.²⁷ Die Verschiebung dieser charakteristischen Absorptionsbanden hin zu niedrigeren Wellenzahlen in **48** ist auf verstärkte π -Rückbindungsanteile vom Zentralmetall hin zu den CO-Liganden zurückzuführen, die in der geringfügig höheren Elektronendichte des funktionalisierten Komplexes begründet liegt. Die Ursache hierfür ist der von den Dimethylaminoethyl-Substituenten ausgeübte +I-Effekt.

Abb. 45: Ausschnitt des IR-Spektrums von **48**.

In der Folge wurden im Hinblick auf eine mögliche koordinative Wechselwirkung des Zentralmetalls mit den Donor-Funktionalitäten Versuche der Decarbonylierung von **58** unternommen. Zum einen wird im NMR-Maßstab bei thermischer Reaktionsführung unter dissipativen Bedingungen und Argon-Atmosphäre eine Lösung von **48** (C₆D₆) über 3 h bei 70 °C erhitzt. Es resultiert ein tiefschwarzes Reaktionsgemisch mit unlöslichen Bestandteilen. Die ¹H-NMR-Resonanzen (C₆D₆) belegen die Zersetzung des Titanocendicarbonyls unter Bildung nicht näher identifizierbarer Produkte (Abb. 46). Zum anderen wird eine identische Reaktionslösung in analoger Versuchsanordnung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 280 - 360 \text{ nm}$ über 3 h bestrahlt.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der klaren, intensiv grünen Reaktionslösung deuten auf die Entstehung eines diamagnetischen Produktes **49** unter Verlust der Carbonyl-Liganden hin, da die charakteristisch Hochfeld-verschobenen Signale der aromatischen Cyclopentadienyl-Protonen der Vorstufe **48** nicht mehr detektiert werden.

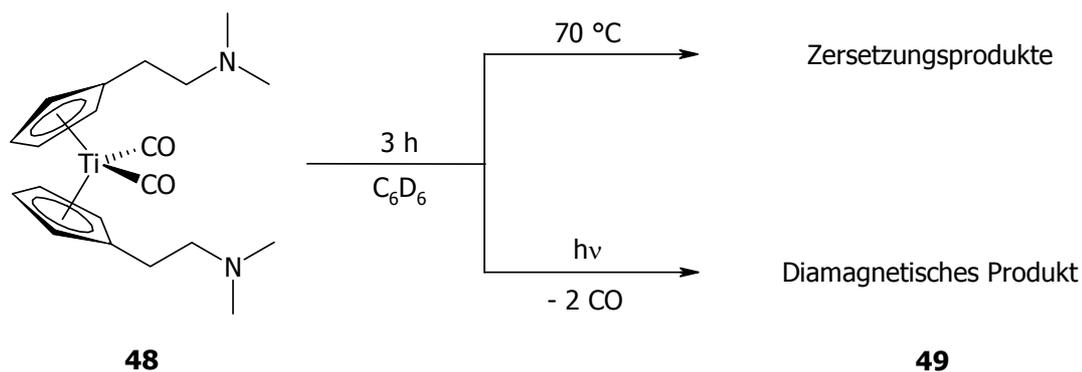


Abb. 46: Versuche der thermischen sowie photochemischen Decarbonylierung von **48**.

Dem gegenüber stehen nun Resonanzen im Bereich von $\delta = 6.21$ ppm bis 6.47 ppm, wie sie für elektronenärmere decarbonylierte Spezies zu erwarten sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert jedoch keinerlei Indizien für eine intramolekulare Koordination der Dimethylaminoethyl-Gruppen an das Titan(II)-Zentrum. Weiterhin zersetzt sich das Produkt in benzolischer Lösung bereits nach wenigen Stunden der Lagerung bei Raumtemperatur. Aufgrund dieser extrem hohen Reaktivität war eine detailliertere Charakterisierung von **49** insbesondere durch IR-Spektroskopie nicht realisierbar.

Somit kann zusammenfassend formuliert werden, daß eine Stabilisierung niedervalenter Titanocen-Spezies im Sinne einer intramolekularen Koordination von Dimethylaminoethyl-Einheiten an freie Koordinationsstellen des Zentralmetalls nicht gelingt. Offensichtlich sind zur Kompensation der erhöhten Elektronendichte im d^2 -System lediglich Liganden mit ausgeprägtem π -Akzeptor-Charakter wie Kohlenmonoxid, Olefine oder möglicherweise adäquat substituierte Phosphane geeignet, nicht jedoch der mit reinen σ -Donor-Eigenschaften ausgestattete Dimethylaminoethyl-Substituent.

2.3.2. Studien zum Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metallocendichloriden (M = Ti, Zr)

In einem inhaltlichen Exkurs wurden die Stabilitäten von Titanocendichlorid (**43**) und Zirconocendichlorid (**44**) gegenüber hydrolytischer Zersetzung unter *in vitro* Bedingungen systematisch untersucht.

Um Löslichkeitseffekte auszuschließen, wurde das jeweilige Metallocendichlorid nicht direkt mit Wasser versetzt, sondern zunächst in THF aufgenommen. Daraufhin wurde der pH-Wert mit Hilfe von entgastem Wasser respektive entgasten wässrigen Lösungen von HCl sowie NaOH auf pH = 1.0, pH = 7.0 bzw. pH = 13.0 eingestellt. Makroskopisch beobachtet man im Falle der rotorangefarbenen Lösungen von **43** in THF im sauren und neutralen Milieu keine Veränderung. Das Versetzen mit NaOH-Lösung hatte hingegen eine instantane Trübung des Reaktionsgemisches unter Bildung eines farblosen Niederschlages zur Folge. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h wurden Reaktionskontrollen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (CDCl_3) vorgenommen. Die spektroskopischen Daten der sorgfältig im Vakuum getrockneten Produkte stehen im Einklang mit den phänomenologischen Beobachtungen, wonach im sauren Medium keine Reaktion stattgefunden hat, während im neutralen pH-Bereich ansatzweise hydrolytische Zersetzung zu verzeichnen ist. Der pH-Wert dieser Reaktionslösung ergibt sich nach 72 h zu pH = 2.0. Im Gegensatz dazu konnte bei pH = 13 unter Bildung schwerlöslicher oxidischer Hydrolyseprodukte und Freisetzung von Cyclopentadien nur noch ein merklich geringerer Anteil der unzersetzten Ausgangsverbindung **46** detektiert werden. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 18 h bzw. 72 h hatte weder optisch noch spektroskopisch erkennbare Auswirkungen auf die Reaktionsgemische. Nahezu analoge Befunde ergeben sich für die Stabilität der homologen Zirconium-Verbindung **44**, deren Hydrolyse im Basischen jedoch bereits innerhalb einer Stunde quantitativ verläuft. Des weiteren war bei eingangs neutralem pH-Wert nach Reaktionsdauern von 18 h bzw. 72 h eine Zersetzung in geringfügig stärkerem Maße zu beobachten als im Falle von Titanocendichlorid. Die Hydrolyse geht auch hier mit einer Senkung des pH-Wertes auf pH = 2.0 einher.

Zusammenfassend wird an dieser Stelle die frühere Erkenntnis bestätigt, wonach die hydrolytische Zersetzung von Gruppe-4-Metallocendichloriden einem assoziativen Mechanismus folgt (Abb. 47). Als einleitende Reaktionssequenz erfolgt die Substitution der Chloro-Liganden durch das Hydroxid-Ion. Entgegen der stärkeren Lewis-Acidität und ausgeprägteren Oxophilie des Ti(IV)-Zentralmetalls in **43** zeigt das größere, unter sterischen Gesichtspunkten besser zugängliche Zr(IV)-Zentrum des Komplexes **44** hier die höhere Reaktivität. Die protolytisch bedingte Fünfring-Ablösung wird erst in einer späteren Phase des Gesamtprozesses bedeutsam und ist nicht geschwindigkeitsbestimmend.

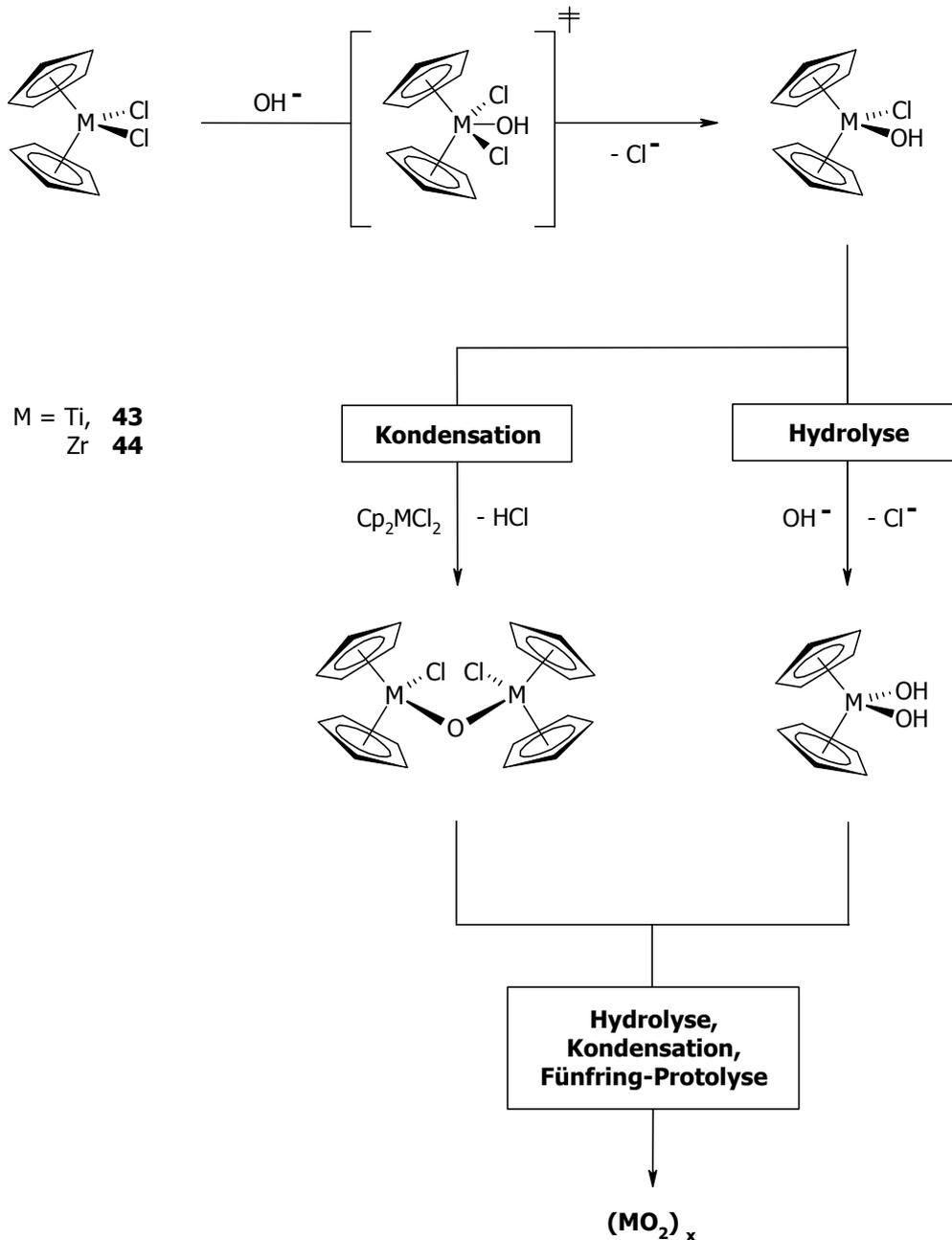


Abb. 47: Mechanismus zur Hydrolyse von Gruppe-4-Metalloendichloriden.

Während die Reaktionsfolge von Hydrolyse- und Kondensationschritten in Anwesenheit des stark nucleophilen wie basischen Hydroxid-Ions massiv unterstützt wird, sind die unsubstituierten Grundkörper **43** und **44** im sauren Medium in guter Näherung als hydrolyseinert einzustufen. Gleiches läßt sich für die bei der Hydrolyse sauer reagierenden Metalloendichloride unter pH-neutralen Bedingungen formulieren, da in diesem Falle die frei werdende HCl wiederum zur Verringerung der OH⁻-Konzentration und somit zur Senkung des pH-Wertes führt.

Das im Sauren dominante schwächere Nucleophil H_2O ist offensichtlich nur bedingt zur Substitution der an das Zentralmetall gebundenen Chloride befähigt. Die quantitative Hydrolyse von Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid tritt folglich nur im basischen Medium ein. Ein entsprechendes Milieu wird beispielsweise durch das Vorliegen Brønsted-basischer Donor-Seitenketten im Metalloendichlorid gewährleistet. So verläuft die Hydrolyse Dialkylaminoethyl-funktionalisierter Komplexe wie **1** und **2** in der Regel schon bei Kontakt mit Spuren von Feuchtigkeit instantan, da die Amino-Gruppen einerseits die Generierung von Hydroxid-Ionen aus H_2O bewirken und andererseits die bei den darauffolgenden Reaktionsschritten frei werdende HCl direkt dem Gleichgewicht entziehen können (Abb. 48).

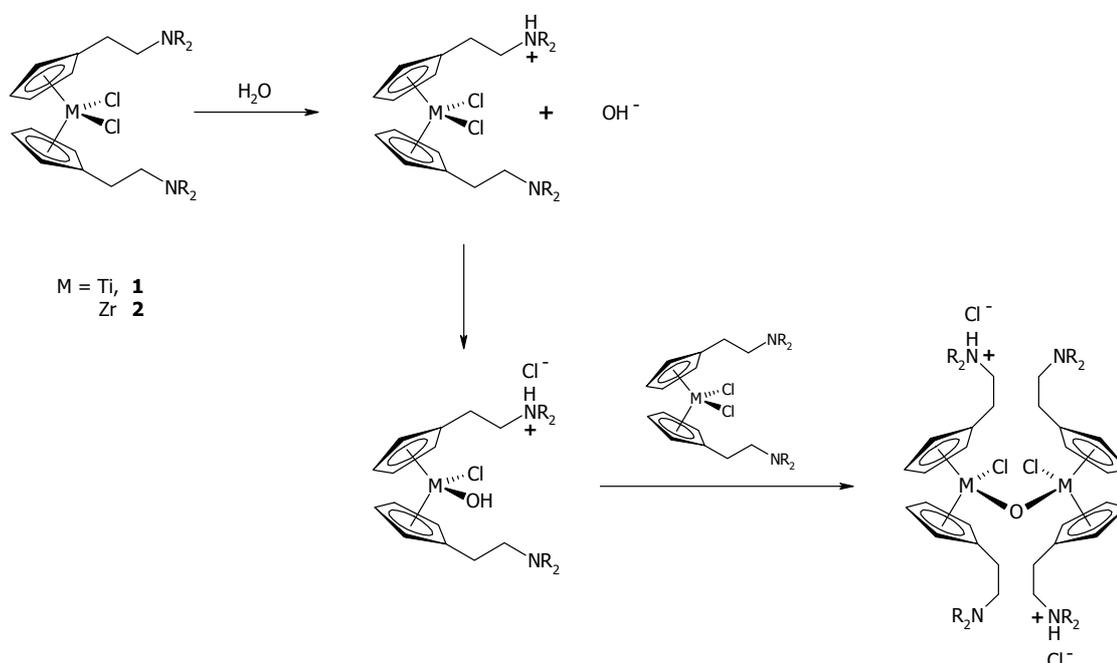


Abb. 48: Generierung von Hydroxid-Ionen und Entzug der bei Kondensationsschritten freiwerdenden HCl aus dem Hydrolysegleichgewicht durch interne Brønsted-Basen.

Einschränkend ist zu beachten, daß sich die für die Metalloendichlorid-Grundkörper quantifizierten Reaktivitäten lediglich auf das Verhalten gegenüber Feuchtigkeit beziehen. Werden **43** bzw. **44** in Lösung dem Kontakt mit Luftsauerstoff ausgesetzt, tritt unabhängig vom betrachteten pH-Bereich eine schnelle oxidative Zersetzung ein. Als Reinsubstanz sind diese industriell hochrelevanten metallorganischen Komplexe jedoch nahezu unbegrenzt an Luft lagerbar.

2.3.3. Fazit

Unter Einsatz verschiedener Reduktionsmittel mit graduell abgestufter Reaktivität dienen die Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Metallocendichloride **1** und **2** als Ausgangsverbindungen für Versuche zur Generierung von Gruppe-4-Metalloenen mit niedervalentem Zentralmetall. Es wird deutlich, daß direkte Umsetzungen mit elektropositiven Metallen sowie hydridischen und carbanionischen Reagentien lediglich zur Freisetzung von [2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien einhergehend mit der Entstehung weiterer Zersetzungsprodukte führen. Da dieser Befund sowohl unabhängig von der Menge an eingesetztem Agens als auch von der Polarität des gewählten Reaktionsmediums ist, erscheint insgesamt die direkte Darstellung niedervalenter Gruppe-4-Metalloene durch alleinige Umsetzung mit Reduktionsmitteln wenig erfolgversprechend. Als alternative Synthesestrategie wurde daher die reduktive Carbonylierung gewählt. Sie bietet unter allgemein milden Reaktionsbedingungen die Option einer zusätzlichen Stabilisierung des elektronenreichen Metall(II)-Zentrums durch den σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden Kohlenmonoxid. Auf diese Weise ist das diamagnetische Titanocendicarbonyl **48** zugänglich, welches in photochemischer Reaktionsführung decarbonyliert werden kann. Weder **48** noch das spektroskopisch detektierte hochgradig ungesättigte Decarbonylierungsprodukt **49** zeigen eine Koordination der Dimethylaminoethyl-Funktionalitäten an das Zentralmetall. Offensichtlich ist der Dimethylaminoethyl-Substituent in Ermangelung an π -Akzeptor-Eigenschaften zu einer koordinativen Absättigung des Zentralmetalls bei gleichzeitiger Kompensation der erhöhten Elektronendichte im d^2 -System nicht befähigt.

Als ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit werden die Stabilitäten der industriell in vielen Prozessen relevanten Grundkörper Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid gegenüber hydrolytischer Zersetzung unter *in vitro* Bedingungen systematisch untersucht. Während sich im Gegensatz zu homologen Amino-funktionalisierten Derivaten die Titan-Verbindung im sauren bis neutralen pH-Bereich als in guter Näherung hydrolyseinert erweist, ist der entsprechende Zirconium-Komplex lediglich bei sehr geringer Hydroxid-Ionen-Konzentration stabil. Im basischen Milieu erfolgt im Falle beider Metallocendichloride hydrolytische Zersetzung, die für die Zirconium-Verbindung instantan verläuft. Werden die Metallocendichloride in Lösung jedoch Luftsauerstoff ausgesetzt, tritt im Gegensatz zu den an Luft lagerbaren Reinsubstanzen unabhängig vom betrachteten pH-Bereich eine rasche oxidative Zersetzung ein.

2.4. Experimenteller Teil

2.4.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Inertgas-Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Eingesetzte Chemikalien:

Magnesium:	Späne, zweifach sublimiert
Natrium-Anthracenid:	Lösung in THF, 0.39 mmol/g
Natrium-Naphthalinid:	Lösung in DME, 0.48 mmol/g

Instrumentelle Analytik:

Kernresonanzspektroskopie: Als Referenz für die NMR-Messungen dienten die Signale protischer Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel. Alle Messungen erfolgten bei 300 K; die ^{13}C -NMR-Spektren wurden Protonen-breitband-entkoppelt gemessen. Chemische Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben.

^1H -NMR: Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)
 C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm; CD_2Cl_2 $\delta = 5.32$ ppm;
 CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm.
 $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ als externer Standard.

^{13}C -NMR: Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)
 C_6D_6 $\delta = 128.0$ ppm; CD_2Cl_2 $\delta = 53.5$ ppm;
 CDCl_3 $\delta = 77.0$ ppm.
 C_6D_6 als externer Standard.

IR-Spektroskopie: Bruker Vektor 22

Die Energien der Schwingungsbanden charakteristischer Strukturelemente sind als Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} aufgeführt.

Eingesetzte Geräte:

Ultraschall-Bad: Bandelin Sonorex Super 10 P
Hg-Mitteldruckstrahler: Normag TQ 150 Z3, $\lambda = 280 - 360 \text{ nm}$;
Generator Original Hanau TQ 150

Ausgangsverbindungen:

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

Titanocendicarbonyl²⁷

1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)titanocendichlorid³³

1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)zirconocendichlorid³³

Alle anderen eingesetzten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

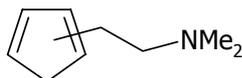
2.4.2. Gruppe-4-Metallocene mit niedervalentem Zentralmetall

2.4.2.1. Vorstufe: 1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)zirconocendichlorid (2)

(A) Reduktionsmittel: Natrium, stöchiometrisch

Medium: THF

Nach mehrmaligem Waschen mit ⁿHexan wird Na-Sand (10.6 mg, 0.46 mmol) in THF (10 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Über eine Kanüle gibt man tropfenweise eine Lösung von **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in THF (10 mL) zu. Die gelbliche Reaktionsmischung wird unter langsamer Erwärmung auf RT 16 h gerührt. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufes belegt, daß bis zu diesem Zeitpunkt keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Nach weiteren 20 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (40 mL) extrahiert. Man filtriert von den unlöslichen Bestandteilen ab, entfernt das Solvens erneut im Vakuum und erhält auf diese Weise als Produkt einen hellgelblichen öligen Feststoff. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (CD₂Cl₂) deuten auf das Vorliegen von [2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien (**47**) und verschiedener nicht näher identifizierbarer Zersetzungsprodukte hin.



47

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.20, 2.21 (2 × s, 2 × 6H, N-CH₃), 2.43, 2.46 (2 × m, 2 × 2H, N-CH₂-CH₂), 2.50, 2.55 (2 × m, 2 × 2H, N-CH₂-CH₂), 2.90 (d, 2H, ³J_{H,H} = 1.9 Hz, allyl-H), 2.94 (m, 2H, allyl-H), 6.04 (pt, 1H, ³J_{H,H} = 1.6 Hz, vinyl-H), 6.17 (b, 1H, vinyl-H), 6.25 (dd, 1H, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, ³J_{H,H} = 1.3 Hz, vinyl-H), 6.41 (m, 1H, vinyl-H), 6.46 (m, 1H, vinyl-H), 6.56 (m, 1H, vinyl-H).

(B) Reduktionsmittel: Natrium, Überschuß

Medium: THF

Eine der Umsetzung **(A)** entsprechende Reaktionsführung wird mit Na-Sand (0.10 g, 4.35 mmol) und **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in THF (45 mL) vorgenommen. Nach analoger Aufarbeitung erhält man einen öligen hellgelblichen Feststoff, der mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2) als Gemisch aus **47** und diversen anderen Zersetzungsprodukten charakterisierbar ist.

(C) Reduktionsmittel: Natrium, Überschuß

Medium: Toluol

In gleicher Weise wie für **(B)** beschrieben wird Na-Sand (0.25 g, 10.87 mmol) mit **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in Toluol (50 mL) zur Reaktion gebracht. Aus der entsprechenden Aufarbeitung ist ein hellgelblicher öliges Feststoff zugänglich, der durch ^1H -NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2) als **47** und andere Zersetzungsprodukte identifiziert wird.

(D) Reduktionsmittel: Magnesium, Überschuß

Medium: Toluol

Eine Lösung von **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in Toluol (30 mL) wird bei RT portionsweise mit Magnesium-Spänen (112 mg, 4.60 mmol) versetzt. Nach zweistündigem Rühren belegt eine Reaktionskontrolle mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2), daß bis zu diesem Zeitpunkt keine Umsetzung stattgefunden hat. Daraufhin wird unter Einwirkung von Ultraschall mittlerer Intensität weitere 16 Stunden gerührt. Anschließend filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleibt ein gelber öliges Rückstand, dessen zahlreiche Signale im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) **47** und anderen Zersetzungsprodukten zugeordnet werden können.

(E) Reduktionsmittel: Magnesiumhydrid, Überschuß

Medium: THF

Zu einer Lösung von **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in THF (20 mL) gibt man bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise Magnesiumhydrid (127 mg, 4.60 mmol). Unter langsamer Erwärmung auf RT wird das Reaktionsgemisch 16 h lang gerührt.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende farblose Rückstand mit Toluol (40 mL) extrahiert. Man filtriert vom unlöslichen anorganischen Salz ab, entfernt das Solvens erneut im Vakuum und erhält auf diese Weise einen hellgelblichen, öligen Rückstand. Mit Ausnahme der Detektion von **47** ist eine Zuordnung der Vielzahl von Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) nicht möglich.

(F) Reduktionsmittel: Natrium-Naphthalinid, stöchiometrisch

Medium: Toluol/DME

Eine Lösung von Na-Naphthalinid in DME (1.00 g, 0.48 mmol) wird langsam zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in Toluol (30 mL) getropft. Nach 17stündigem Rühren unter langsamer Erwärmung auf RT und Verfärbung des Reaktionsgemisches von tiefgrün nach hellbraun werden die Solventien im Vakuum entfernt. Man extrahiert den Rückstand mit Toluol (30 mL) und filtriert von den unlöslichen Bestandteilen ab. Man erhält eine klare gelbe Lösung, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ein farbloser kristalliner Feststoff (Naphthalin) und ein öliges gelber Rückstand verbleiben. Mit Hilfe einer darauffolgenden Sublimation ($p = 5 \times 10^{-2}$ mbar, $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$) gelingt die Abtrennung des organischen Nebenproduktes, so daß man einen gelben Feststoff erhält, dessen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CD_2Cl_2) aufgrund der Vielzahl von Resonanzsignalen nicht interpretierbar sind. Lediglich das Vorliegen von Spuren des protonierten Liganden **47** kann nachgewiesen werden.

(G) Reduktionsmittel: Natrium-Anthracenid, Überschuß

Medium: Toluol/THF

Eine Lösung von **2** (0.10 g, 0.23 mmol) in Toluol (10 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Na-Anthracenid (2.36 g, 0.92 mmol) versetzt. Die blaue Reaktionsmischung wird unter langsamer Erwärmung auf RT 16 h gerührt, woraufhin diese sich zu braun verfärbt. Man entfernt die Solventien im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit Toluol (25 mL). Im Anschluß wird von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, das Solvens im Vakuum entfernt und auf diese Weise ein hellgelbliches Öl erhalten. Auf Basis der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten (CD_2Cl_2) des Rohproduktes, welches Spuren von **47** enthält, wird von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen.

2.4.2.2. Vorstufe: 1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)titanocendichlorid (1)

(A) Reduktionsmittel: Magnesium, stöchiometrisch

Medium: Toluol

Bei RT werden portionsweise Magnesium-Späne (6.32 mg, 0.26 mmol) zu einer Lösung von **1** (0.10 g, 0.26 mmol) in Toluol (30 mL) gegeben. Unter Einwirkung von Ultraschall mittlerer Intensität erhält man nach 20stündigem Rühren eine grüne Reaktionsmischung. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein öliger grüner Rückstand, dessen zahlreiche Resonanzsignale im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) eine nähere Identifizierung nicht zulassen.

(B) Reduktionsmittel: Magnesium, Überschuß

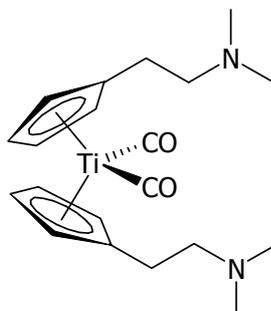
Medium: Toluol

Zu einer Lösung von **1** (0.10 g, 0.26 mmol) in Toluol (30 mL) werden bei RT portionsweise Magnesium-Späne (124 mg, 5.11 mmol) gegeben. Aus 20stündigem Rühren unter Einwirkung von Ultraschall mittlerer Intensität resultiert ein trübes, grünes Reaktionsgemisch. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelbgrünen öligen Rückstand, der mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie (CD₂Cl₂) nicht charakterisiert werden kann.

2.4.2.3. 1,1'-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)titanocendicarbonyl (48)

In einem 100 mL-Dreihalskolben werden unter CO-Atmosphäre eine Suspension von **1** (0.50 g, 1.28 mmol) und elementarem Magnesium (102 mg, 4.24 mmol) in THF (30 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin gibt man HgCl₂ (288 mg, 1.06 mmol) hinzu und rührt unter Erwärmung auf RT 1 h im kontinuierlichen CO-Strom. Nach weiteren 16 h Rühren unter stationärer CO-Atmosphäre wird diese gegen Argon ausgetauscht und das Lösungsmittel aus dem dunkelblauen Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck (p = 13.3 mbar) entfernt. Man extrahiert den Rückstand mit Toluol (30 ml) und filtriert von den unlöslichen Bestandteilen ab.

Die erneute Entfernung des Solvens unter reduziertem Druck liefert das Produkt (0.18 g, 0.49 mmol, 38 %) in Form eines blaugrauen Feststoffes, der unter CO-Atmosphäre und Lichtausschluß bei 4 °C einige Tage lang unzersetzt gelagert werden kann.



48

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.08$ (s, 12H, N- CH_3), 2.14 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, N- CH_2 - CH_2), 2.29 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.58 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, **H2**), 4.68 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, **H3**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.7$ (N- CH_2 - CH_2), 45.5 (N- CH_3), 61.9 (N- CH_2 - CH_2), 91.3 (**C2**), 94.0 (**C3**), 111.6 (**C1**).³⁴

IR (n Hexan, Film): $\tilde{\nu} = 496$ (s), 666 (w), 812 (br), 924 (w), 1042 (br), 1162 (m), 1261 (s), 1330 (s), 1374 (m), 1455 (s), 1550 (w), 1617 (s), 1876 (vs, CO), 1960 (vs, CO), 2279 (vs), 2388 (m), 2764 (br), 3051 (w), 3234 (m).

2.4.2.4. Versuche zur Decarbonylierung von 48

(A) Thermische Decarbonylierung von 48

Eine Lösung von **48** (30 mg, 0.08 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wird in einem offenen NMR-Rohr unter Ar-Atmosphäre über 3 h bei 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf RT erhält man ein tiefschwarzes Reaktionsgemisch mit unlöslichen Bestandteilen. Auf Basis der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (C_6D_6) wird die Zersetzung der Ausgangsverbindung festgestellt.

(B) Photochemische Decarbonylierung von **48**

In einem unverschlossenen NMR-Rohr wird eine Lösung von **48** (30 mg, 0.08 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) unter Ar-Atmosphäre 3 h lang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 280 - 360$ nm bestrahlt. Nach Beendigung der Lichteinwirkung erhält man eine klare, intensiv grüne Reaktionslösung. Die 1H -NMR-spektroskopischen Schlüsselresonanzen (C_6D_6) des nicht eindeutig identifizierbaren diamagnetischen Produktes **49** sind untenstehend aufgeführt.

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.07$ (s, 6H, N-CH₃), 2.10 (s, 6H, N-CH₃), 2.31 (t, 4H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, N-CH₂-CH₂), 2.45 (t, 4H, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, N-CH₂-CH₂), 6.31 (d, 2H, $^3J_{H,H} = 4.1$ Hz, Cp-H), 6.21 (d, 2H, $^3J_{H,H} = 4.6$ Hz, Cp-H), 6.31 (d, 2H, $^3J_{H,H} = 4.1$ Hz, Cp-H), 6.47 (dd, 2H, $^1J_{H,H} = 1.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.0$ Hz, Cp-H).

2.4.3. Studien zum Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metalloendichloriden (M = Ti, Zr)

Reagenzien	Cp ₂ TiCl ₂	Cp ₂ ZrCl ₂
H ₂ O / HCl	Ti.1	Zr.1
H ₂ O	Ti.7	Zr.7
H ₂ O / NaOH	Ti.13	Zr.13

Tab. 2: Übersicht der Versuchsreihen zum Hydrolyseverhalten von **43** und **44**.

Allgemeine Versuchsvorschrift:

Man versetzt eine Lösung des Metalloendichlorids **43** bzw. **44** (0.10 g bzw. 0.12 g, 0.40 mmol) in THF (10 mL) bei RT mit entgaster wässriger HCl-Lösung, entgastem H₂O respektive entgaster wässriger NaOH-Lösung (jeweils 0.07 mL, 3.89 mmol), so daß pH-Werte von pH = 1.0, pH = 7.0 bzw. pH = 13.0 vorliegen. Nach einer Reaktionsdauer von 16 h werden 0.10 mL des Reaktionsgemisches entnommen, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die jeweiligen Rückstände 1H -NMR-spektroskopisch ($CDCl_3$) untersucht.

Analoge Reaktionskontrollen werden nach 18 h und 72 h vorgenommen. Im Falle der Reaktionsansätze unter eingangs pH-neutralen Bedingungen (**Ti.7** und **Zr.7**) wird nach 72 h eine Bestimmung des pH-Wertes zu pH = 2.0 vorgenommen.

2.4.3.1. Vorstufe: Titanocendichlorid (43)

Beobachtungen: Die rotorangefarbenen Lösungen von **43** in THF zeigen unter Zugabe von H₂O (**Ti.7**) ebenso wie beim Versetzen mit wässriger HCl (**Ti.1**) keine makroskopischen Veränderungen. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten liefern nach einer Reaktionsdauer von 1 h im Fall von (**Ti.1**) ausschließlich das Resonanzsignal des Edukts **43**, bei (**Ti.7**) wird dieses in geringerer Intensität detektiert. Die Einstellung des pH-Wertes auf pH = 13 (**Ti.13**) hat eine langsame Trübung des Reaktionsgemisches unter Bildung eines farblosen schwerlöslichen Niederschlages zur Folge. Das ¹H-NMR-Spektrum belegt das Vorliegen von Spuren der Ausgangsverbindung **43**. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 18 h bzw. 72 h hat weder optisch noch NMR-spektroskopisch Auswirkungen auf die Reaktionsgemische.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.57 (s, Cp-H).

2.4.3.2. Vorstufe: Zirconocendichlorid (44)

Beobachtungen: Die Zugabe von H₂O zu farblosen Lösungen von **44** in THF bewirkt optisch keinerlei Veränderungen (**Zr.7**). Ebenso zeigt das Versetzen mit wässriger HCl keinen makroskopischen Effekt (**Zr.1**). Nach Reaktionsdauern von 1 h liefern die ¹H-NMR-Spektren dieser Umsetzungen ausschließlich das Resonanzsignal des Edukts **44**, im Falle von **Zr.7** wird dieses jedoch in geringerer Intensität detektiert. Die Einstellung des pH-Wertes auf pH = 13 (**Zr.13**) führt hingegen zur sofortigen Entstehung eines farblosen Niederschlages. Die spektroskopischen Daten belegen die quantitative Zersetzung der Ausgangsverbindung **44** innerhalb von einer Stunde. Nach Verlängerung der Reaktionsdauer auf 18 h ist im Falle von **Zr.7** ein erhöhter Zersetzungsgrad zu beobachten, wohingegen nach 72 h keine weiteren Auswirkungen zu verzeichnen sind.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.47 (s, Cp-H).

2.5. Literatur & Anmerkungen

Titelbild: Luflexen® (Ethylen/1-Buten-Copolymer) im "Kugelschreibertest".²³

- [1] (a) J. Borr, Jr. in *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
(b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545.
(c) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
(d) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 426.
- [2] (a) C.L. Cavallaro, J. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3863.
(b) C.L. Cavallaro, J. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7055.
(c) Q. Yanglong, L. Guisheng, Y.-Z. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 29.
- [3] (a) T.V. RajanBabu, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986.
(b) T.V. RajanBabu, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525.
(c) R. Schobert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 869.
- [4] W. Adam, M. Müller, F. Prechtel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2358.
- [5] (a) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
(b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
(c) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
(d) G. Fink, R. Mühlhaupt, H.H. Brintzinger in *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
(e) M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
(f) P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- [6] (a) E. Samuel, Y. Mu, J.F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435.
(b) C.T. Aitken, J.F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059.

- (c) C.T. Aitken, J.F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, C11.
- [7] C.A. Willoughby, R.R. Duff Jr., W.M. Davis, S.L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, 15, 472.
- [8] (a) S.C. Berk, K.A. Kreutzer, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5093.
(b) J.F. Harrod, S.S. Yun, *Organometallics* **1987**, 6, 1381.
- [9] (a) T.K. Hollis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4570.
(b) T.K. Hollis, W. Odenkirk, N.P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5415.
(c) T.K. Hollis, N.P. Robinson, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, 11, 2745.
(d) T.K. Hollis, N.P. Robinson, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5464.
- [10] (a) J.R. Stille, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 855.
(b) L.R. Gilliom, R.H. Grubbs, *Organometallics* **1986**, 5, 721.
(c) J. Tsuji, S. Hashigushi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2955.
- [11] (a) S.L. Buchwald, R.D. Broene in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Hrsg. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 12.
(b) E. Negishi in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, Hrsg. L.S. Liebskind, JAI Press, Greenwich, CT, **1989**.
(c) S.L. Buchwald, R.B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047.
- [12] (a) N.A. Petasis, Y.-H. Hu, *Curr. Org. Chem.* **1997**, 1, 249.
(b) J.J. Eisch, X. Shi, J.R. Alila, S. Thiele, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1175.
- [13] P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 121.
- [14] (a) M.D. Fryzuk, S.A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 379.
(b) M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 636.

- (c) D.M. Roddick, M.D. Fryzuk, P.F. Seidler, G.L.Hillhouse, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, 4, 97.
- (d) J. Chatt, G.J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 121.
- [15] J.A. Pool, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527.
- [16] (a) P. Köpf-Maier, H. Köpf, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1137 und dort zitierte Literatur.
(b) P. Köpf-Maier, S. Grabowski, J. Liegener, H. Köpf, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 108, 99.
(c) H. Köpf, P. Köpf-Maier, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 509.
- [17] G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011.
- [18] G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.
- [19] E. Samuel, R. Setton, M.L. Hackspill, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1962**, 254, 308.
- [20] K. Prout, T.S. Cameron, R. Forder, S.R. Critchley, B. Denton, G.V. Rees, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2290.
- [21] A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 1622.
- [22] J.H. Toney, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 947.
- [23] Der industrielle Schwerpunkt liegt hier auf der Produktion von LLDPE (*Linear Low Density Polyethylene*) durch Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Octen. Eine enge Molmassenverteilung und ein gleichmäßiger Comonomereinbau sind charakteristisch für LLDPE, das aus Metallocen-katalysierten Prozessen stammt.

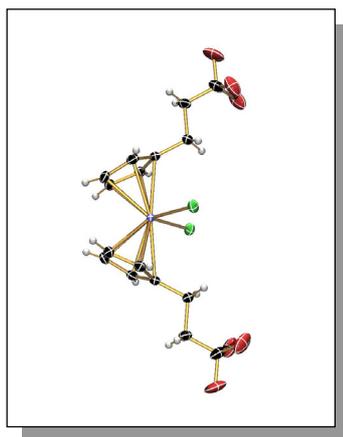
Dieser Werkstoff wird bevorzugt als Folienmaterial für Lebensmittelverpackungen verwendet, da er eine hohe Transparenz und durch die Minimierung flüchtiger Bestandteile einen geringen Eigengeruch aufweist. Ferner verfügen derartige Folien auf Metallocen-Basis über höhere Durchlassbarrieren für Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie eine außerordentlich hohe Zähigkeit und Steifigkeit (siehe Titelbild: Luflexen®).

- [24] O.R. Allen, L. Croll, A.L. Gott, R.J. Knox, P.C. McGowan, *Organometallics* **2004**, *23*, 288.
- [25] A. Fürstner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582.
- [26] (a) L. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 84.
(b) R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davies, M. Luly, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
- [27] (a) F.A. Hicks, N.M. Kablaoui, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9450.
(b) D.J. Sikora, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 248.
- [28] (a) J.G. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1287.
(b) J.G. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 752.
- [29] (a) P. Jutzi, M. Bangel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C18.
(b) T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou, C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 155.
(c) W.S. Rees Jr., K.A. Dippel, *Org. Prep. Proc. Intl.* **1992**, *24*, 527.
- [30] (a) K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 63.
(b) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729.
(c) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 590.

- (d) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 808.
- [31] (a) H. Sitzmann, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 287.
(b) L. Zhu, N.M. Kostić, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 395.
(c) P. Hoffmann, P. Stauffert, N.E. Schore, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2153.
(d) J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw, K.G. Coulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7244.
(e) J.A. Marsella, K.G. Moloy, K.G. Coulton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 389.
(f) J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella, K.G. Coulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3009.
- [32] C. Müller, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000**.
- [33] T. Hagemeister, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **2000**.
- [34] Die intensitätsschwachen Resonanzsignale der Carbonyl-Gruppen im ¹³C-NMR-Spektrum sind aufgrund der raschen Zersetzung von **48** unter den gegebenen Meßbedingungen nicht eindeutig identifizierbar.

Kapitel 3

Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene: Realisierung einer MAO-freien Olefinpolymerisation?



3.1. Einleitung

Die retrospektiv als "Metallocen-Revolution" bezeichnete Epoche der Ziegler-Natta-artigen Polymerisationskatalyse wurde im Jahre 1977 durch bahnbrechende Entdeckungen Walter Kaminskys eingeleitet. Der Einsatz des Cokatalysators Methylalumoxan anstelle herkömmlicher Aktivatoren wie beispielsweise Trialkylaluminiumverbindungen resultierte in der dramatischen Aktivitätssteigerung traditioneller Gruppe-4-Metallocen-basierter Präkatalysatoren um bis zu vier Größenordnungen.¹ Gleichwohl stellt Methylalumoxan insbesondere in industrieller Hinsicht einen Problemstoff dar. Um maximale Katalysatoraktivitäten zu erzielen sowie zur Absolutierung der bei Polymerisationsreaktionen verwendeten Solventien werden üblicherweise Al:Zr-Verhältnisse von 10^3 - 10^4 :1 aufgebracht. Dies ist sowohl unter ökonomischen als auch unter sicherheitstechnischen Aspekten unattraktiv. Daher kommt der gezielten, MAO-freien Synthese ionisch aufgebauter Verbindungen der Art $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+ \text{A}^-$, die ein polymerisationsaktives Kation enthalten, eine immense Bedeutung zu.

Neben den genannten Vorteilen gegenüber MAO-aktivierten Präkatalysatoren handelt es sich hierbei um *single-site*-Katalysatoren im engeren Sinne, wohldefinierte Systeme, die aufgrund ihrer geringeren Komplexität oftmals eine strukturelle wie spektroskopische Charakterisierung erlauben. Folglich liefern detaillierte Untersuchungen dieser Spezies wichtige Erkenntnisse über den mechanistischen Ablauf Metallocen-katalysierter Polymerisationsprozesse. Die katalytisch aktiven 14-VE-Alkylmetallocenium-Kationen zeigen eine äußerst hohe Elektrophilie und Reaktivität; ihre Stabilisierung erfolgt gewöhnlich unter Verwendung nicht-nucleophiler, schwach koordinierender Anionen (WCAs) als Gegenionen.² Dennoch weisen derartige Komplexe i.d.R. eine ausgeprägte Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie eine geringe thermische Stabilität auf. Dem gegenüber sind seit geraumer Zeit donorstabilisierte Kationen des Typus $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{L})]^+ \text{A}^-$ bekannt, so z.B. mit $\text{L} = \text{THF}$ oder $\text{L} = \text{PMe}_3$. Sie zeichnen sich einerseits durch höhere Stabilitäten aus, andererseits ist jedoch ihre Katalyseaktivität massiv beeinträchtigt, da die freie Koordinationsstelle als Folge der relativ starken koordinativen Wechselwirkungen in diesen Addukten weitgehend blockiert ist.

Ein alternativer Ansatz zur Stabilisierung von Gruppe-4-Alkylmetallocenium-Kationen liegt im Einsatz donorsubstituierter π -Liganden.³ Insbesondere im Falle Aminofunktionalisierter Cyclopentadiene hielten zahlreiche abgeleitete Alkylzirconocenium-Kationen Eingang in die Literatur, die eine intramolekulare Basenstabilisierung erfahren. Zumeist ist diese Wechselwirkung jedoch nicht hemilabiler Natur, so daß eine Verdrängung der intramolekularen Donorfunktionalität, speziell durch Olefine wie Ethylen oder Propylen, nicht gelingt.⁴

Im Gegensatz dazu beschränkte sich die Relevanz des Elementes Fluor in der Polymerisationskatalyse bislang vornehmlich auf dessen Vorkommen in WCAs und hochfluorierten Alkyl-Seitenketten an Cp-Liganden, letztere im Hinblick auf ein verändertes Löslichkeitsverhalten der resultierenden Komplexe im Vergleich zu unfluorierten Systemen.^{1,5} Detaillierte Untersuchungen zum Potential von Fluor als intramolekularem Donor sind rar und auf aromatisch gebundene Fluoratome limitiert.⁶ Aktuelle Arbeiten hingegen dokumentieren hochinteressante Effekte von in der Ligandperipherie aliphatisch gebundenem Fluor auf den Polymerisationsprozeß, die auf schwachen attraktiven Wechselwirkungen im Sinne von $\text{C-F}\cdots\text{H-C}$ -Wasserstoffbrücken zur wachsenden Polymerkette beruhen.⁷

Vor diesem Hintergrund erscheint die Synthese von Cyclopentadienen mit partiell fluorierten Seitenketten als hochattraktive Strategie zur Etablierung neuartiger Liganden, die potentiell zu hemilabilem Koordinationsverhalten befähigt sind (Abb. 49).

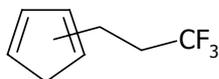


Abb. 49: Cyclopentadien mit partiell fluorierter Alkyl-Seitenkette.

Darüber hinaus werden in diesem Kapitel Untersuchungen zu Synthese, strukturellen Eigenschaften und zur Reaktivität entsprechender *bent*-Sandwich-Komplexe des Elementes Zirconium vorgestellt. Abschließend wird unter besonderer Beachtung möglicher Auswirkungen der fluorierten Seitenketten das Katalyseverhalten dieser neuen Zirconocene in der homogenen, MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen beschrieben.

3.2. Bisheriger Kenntnisstand

3.2.1. Metallocen-katalysierte Polymerisation von Olefinen

Historisch betrachtet begann das Zeitalter der industriell praktizierten Polymerisation von Olefinen im Jahre 1933 mit dem Hochdruckverfahren der *Imperial Chemical Industries* (ICI). Es beruht auf einem radikalischen Prozeß, der bei Drücken von bis zu 3000 bar sowie Temperaturen bis annähernd 300 °C abläuft und liefert LDPE (*Low-Density Polyethylene*, $\rho = 0.92 - 0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) von hochverzweigter Struktur.¹ Diese extremen Reaktionsbedingungen erschweren die gezielte Steuerung der Materialeigenschaften resultierender Polymere, sind mit enormem Energieaufwand verbunden und bergen darüber hinaus sicherheitstechnische Risiken. Mitte der 50er Jahre gelang es Karl Ziegler am Max-Planck-Institut in Mülheim unter Verwendung des Katalysatorsystems Titan-tetrachlorid/Diethylaluminiumchlorid, bei Normaldruck HDPE (*High-Density Polyethylene*) zu produzieren, welches aufgrund seiner linearen Struktur eine höhere Dichte ($\rho = 0.94 - 0.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) aufweist.⁸

Wenige Monate später zeigte Guilio Natta am Polytechnischen Institut in Mailand, daß mit Hilfe des Ziegler-Katalysators ebenfalls Propylen unter Bildung eines kristallinen und eines wachsartigen Produktes polymerisiert werden konnte. Bei diesen Fraktionen handelte es sich um Polymertypen mit unterschiedlicher stereochemischer Mikrostruktur, namentlich isotaktisches und ataktisches Polypropylen [**→ Kapitel 1.5.**].⁹ Karl Ziegler und Guilio Natta erhielten 1963 in Anerkennung ihrer bahnbrechenden Arbeiten zur Polymerisationskatalyse den Nobelpreis für Chemie.

Die Grundlage dieser bis zum heutigen Tage relevanten Prozesse bilden heterogene Katalysatorsysteme von hoher Komplexizität mit verschiedenartigen katalytisch aktiven Zentren. Eine Folge sind breite Molekulargewichtsverteilungen im Polymer, die anhand des Polydispersitätsindex (PD, M_w/M_n) quantifiziert werden können. Im Falle der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren werden Werte von PD = 5 - 10 angenommen. Der Einsatz homogener Metallocen-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation bietet gegenüber klassischen Ziegler-Natta-Systemen entscheidende Vorteile. Zum einen ist die chemische Struktur von Metallocenen durch Einführung geeigneter Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden vielseitig variierbar. Insbesondere modifizierte sterische Verhältnisse in räumlicher Nähe zum katalytisch aktiven Zentrum erlauben so die Darstellung maßgeschneiderter Polyolefine.

Zum anderen übersteigen ihre Aktivitäten selbige herkömmlicher Systeme um bis zu zwei Größenordnungen, da im Fall der Metallocene prinzipiell jedes Molekül ein aktives Zentrum darstellt. Ferner zeichnen sich aktive Metallocen-Zentren aufgrund elektronischer Effekte durch eine außerordentlich schnelle Insertion der Monomeren in die wachsende Polymerkette aus. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Kettenpropagation erfolgt beispielsweise der Einschub eines Ethylen-Monomers innerhalb von 10^{-3} - 10^{-4} s, so daß ein Vergleich mit Enzymen legitim ist. Auch handelt es sich bei Systemen auf Metallocen-Basis um *single-site*-Katalysatoren, deren molekulare Gestalt weitgehend einheitliche aktive Zentren bedingt, die eine definierte Art von Polymer liefern.¹⁰ Diese Eigenschaft spiegelt sich in sehr engen Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitätsindices von PD \approx 2 sowie gegebenenfalls einer uniformen stereochemischen Mikrostruktur der gebildeten Polymere wider [**→ Kapitel 1.2.3.**].¹¹

3.2.2. Molekulargewichtsverteilungen

Die Technik der Gelpermeationschromatographie erlaubt es, Aussagen über die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers zu treffen. In Abbildung 50 ist die typische unimodale Verteilung eines Polyolefins dargestellt, das aus der Polymerisation mit einem Metallocen-Katalysator stammt.

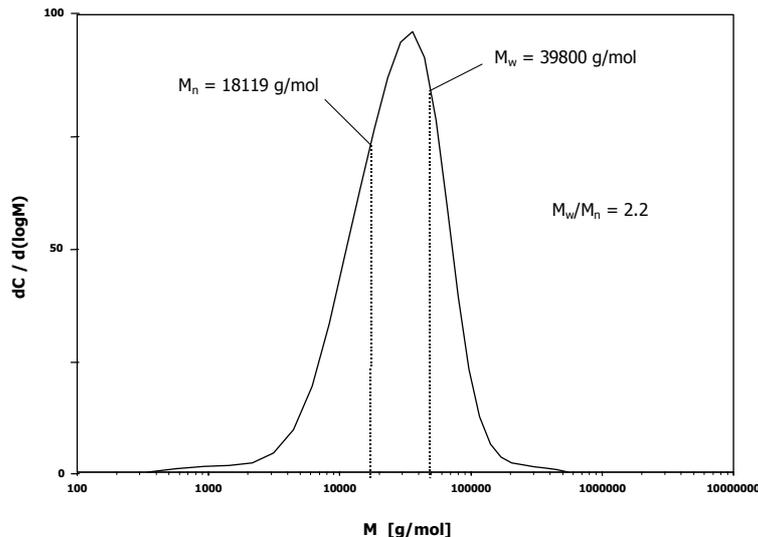


Abb. 50: Unimodale Molekulargewichtsverteilung eines Polyolefins aus Metallocen-katalysierter Polymerisation.

Die Ordinate beschreibt die sogenannte Differentielle Molekulargewichtsverteilung $dC/d(\log M)$, welche angibt, wie groß der Gewichtsanteil an Polymerketten mit der Molmasse M in Bezug auf 1 g Probensubstanz ist. Auf der Abszisse wird die Molmasse M in typischerweise logarithmischer Skala aufgetragen.

Da Polymere polydispers sind, weist innerhalb einer Polymerprobe nicht jedes individuelle Molekül dieselbe Kettenlänge auf; es liegt folglich eine Streuung im Molekulargewicht vor. Für die repräsentative Probe kann daher nur ein gemitteltetes Molekulargewicht angegeben werden. Der anschaulichste Durchschnittswert ist die arithmetisch gemittelte Molmasse M_n ('Zahlenmittel'), die üblicherweise durch Osmometrie bestimmt wird. Ihr Wert ergibt sich aus dem Gewicht der Probe dividiert durch die Anzahl der individuellen Moleküle N_i . Das Gewicht der Probe besteht dabei aus der Summe aller Einzelgewichte w_i , daher erhält man:

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i}$$

Das Einzelgewicht w_i beschreibt aber das Produkt aus der Molmasse M_i und der Anzahl der Moleküle N_i , die gerade diese Molmasse besitzen:

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Bei der arithmetisch gemittelten Molmasse M_n wurde nach der Anzahl der Moleküle N_i gewichtet. Werden für die Wichtung die Einzelgewichte w_i zugrunde gelegt, so erhält man die durchschnittliche Molmasse M_w ('Gewichtsmittel'), deren Bestimmung beispielsweise durch Lichtstreuung erfolgen kann:

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Der Wert M_w wird durch die schwereren Moleküle beeinflusst und berücksichtigt somit stärker die höheren Molmassen, so daß stets gilt: $M_w > M_n$.¹²

3.2.3. Mechanismus und Methylalumoxan

Bereits im Jahre 1957 zeigten Breslow und Newberg, daß ein Gemisch aus dem Präkatalysator Cp_2TiCl_2 und dem Cokatalysator Et_2AlCl mit geringer bis mäßiger Aktivität Ethylen polymerisieren konnte.¹³ Erst 1980 erfolgte jedoch der Durchbruch in der Metallocen-Katalyse, als Sinn und Kaminsky sehr hohe Ethylenpolymerisationsaktivitäten (bis zu 500 kg PE / (mmol Zr·h)) mit dem Katalysatorsystem Cp_2ZrCl_2/MAO erzielten.¹⁴ Der Mechanismus der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation ist trotz intensiver Forschung noch nicht in allen Details aufgeklärt. Dennoch gilt inzwischen als allgemein akzeptiert, daß die polymerisationsaktive Spezies ein 14-VE-Alkylmetallocenium-Kation des Typs $[Cp_2MR]^+$ (mit $M = Ti, Zr, Hf$) ist.

Ausgehend vom Metallocendichlorid als Präkatalysator wird diese durch Umsetzung mit Methylalumoxan *in situ* gebildet. Einleitend erfolgt dabei der Austausch der Chlor-Substituenten durch das Methylierungsreagens. In der Folge abstrahieren Lewis-acide Aluminium-Zentren des Cokatalysators formal eine CH_3^- -Gruppe unter Bildung der ionisch aufgebauten Katalysatorspezies. Hierbei erfüllt das methylierte MAO-Anion die Funktion eines WCA zur Stabilisierung des Metallocenium-Kations. Daraufhin koordiniert das Monomer (in Abb. 51 Ethylen) an die freie Koordinationsstelle am Zentralmetall. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt dann die Insertion des π -gebundenen Monomers in die $\text{M}-\text{CH}_3$ -Bindung unter Migration der bestehenden Polymerkette.

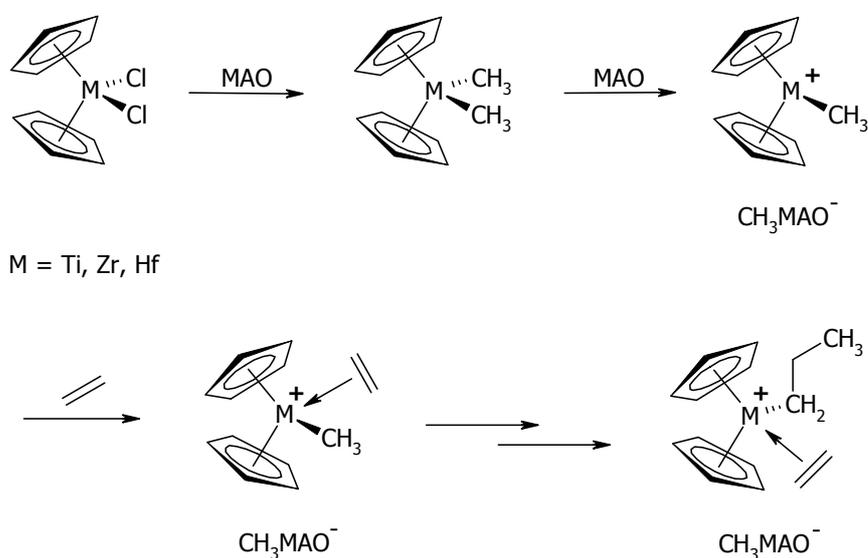


Abb. 51: Vereinfachter Mechanismus der MAO-aktivierten Metallocen-katalysierten Polymerisation von Olefinen.

Die Kettentermination erfolgt üblicherweise durch β -Hydrid-Eliminierung unter Freisetzung eines ω -ständigen Olefins. Daneben werden auch der Kettentransfer zu Aluminium-Zentren des Cokatalysators MAO und der β -Hydrid-Transfer zum Olefin-Monomer beobachtet. Die hierbei entstehenden kationischen Alkylmetallocenium-respektive Metalloceniumhydrido-Komplexe (Abb. 52) sind weiterhin polymerisationsaktiv.¹⁵

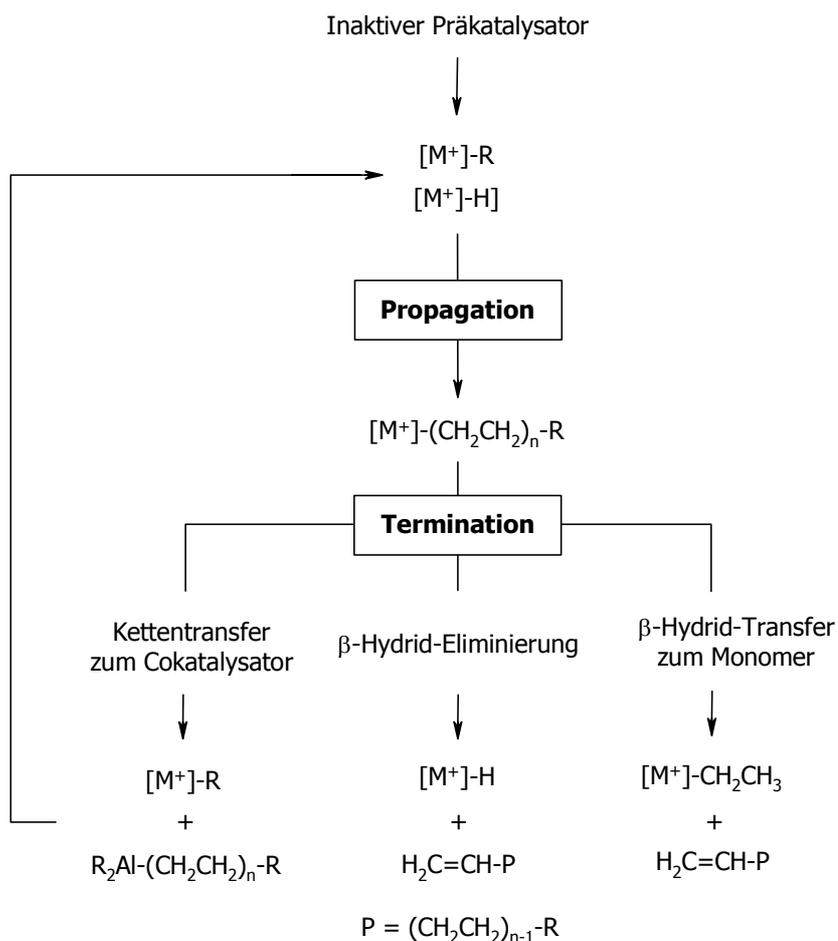


Abb. 52: Kettentermination an Metallocen-Katalysatoren.

Einer allgemeinen Tendenz zufolge wird der Kettenabbruch durch β -Hydrid-Eliminierung mit steigender Polymerisationstemperatur gegenüber der Propagation favorisiert. Da sich das Molekulargewicht eines Polymers aus der Summe der Kettenwachstumsrate und der Kettenabbruchraten ergibt, resultieren somit im Mittel geringere Molekulargewichte.¹⁵ Die Einführung elektronenziehender Substituenten an den Cyclopentadienyl-Einheiten hat in der Regel analoge Konsequenzen, da ein elektronenärmeres Zentralmetall mit erhöhter Lewis-Acidität die β -Hydrid-Eliminierung ebenfalls begünstigt.¹⁶

Beim üblicherweise eingesetzten Cokatalysator Methylalumoxan handelt es sich um ein partielles Hydrolyseprodukt von Trimethylaluminium, dessen exakte Struktur weiterhin kontrovers diskutiert wird. Es gilt jedoch als gesichert, daß MAO aus $[\text{MeAlO}]$ - bzw. $[\text{Al}_4\text{O}_3\text{Me}]$ -Baueinheiten aufgebaut ist (Abb. 53).

Demnach lassen sich die Strukturvorschläge **I** und **II** als Oligomere aus Me-Al-O-Einheiten beschreiben, **III** hingegen als Oligomer mit der Basisstruktur $[Al_4O_3Me_6]$.¹⁷

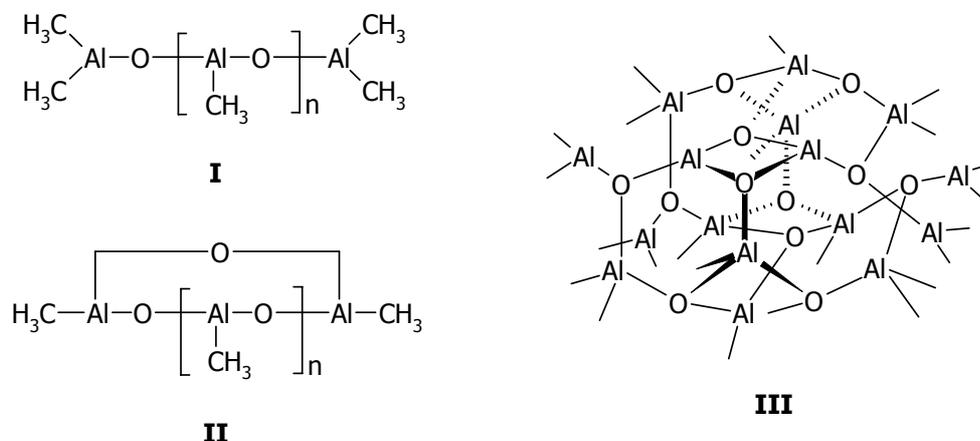


Abb. 53: Alternative Strukturvorschläge für Methylalumoxan ($n = 8-20$).

Um optimale Aktivitäten zu erzielen, ist im Metallocen-katalysierten Polymerisationsprozeß ein sehr hoher Überschuß an MAO erforderlich. Dies ist zum einen auf dessen Absolutierungswirkung zurückzuführen, die eine Desaktivierung der kationischen 14-VE-Spezies durch protische Verunreinigungen verhindert. Zum anderen konnten Kaminsky et al. zeigen, daß MAO in stöchiometrischer Menge mit Methylzirconocen-Komplexen zunächst polymerisationsinaktive Verbindungen bildet. Gemäß Abbildung 54 bewirkt ein Überschuß des Cokatalysators im folgenden die Reaktivierung der katalytisch aktiven Spezies.¹⁸

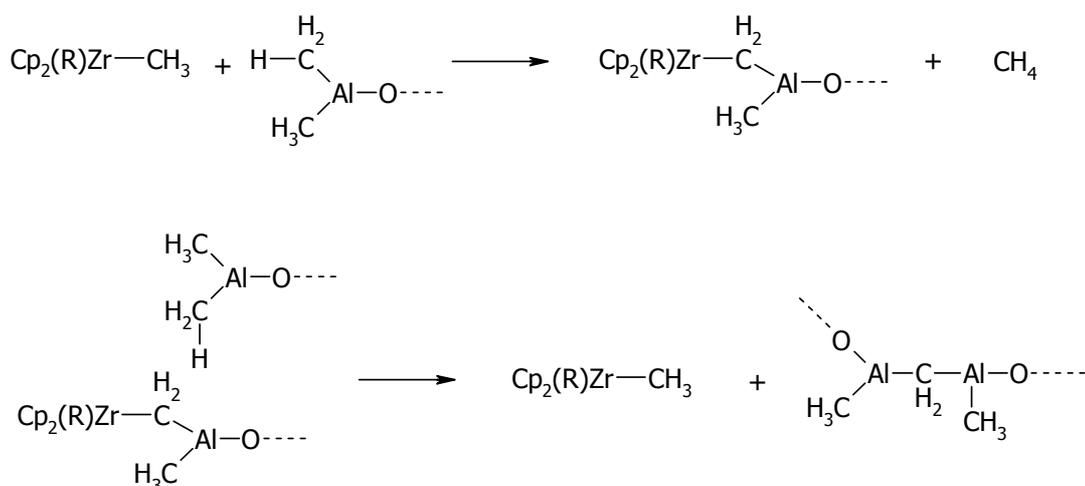


Abb. 54: Inaktivierung eines Methylzirconocen-Komplexes durch MAO und Reaktivierung bei MAO-Überschuß.

3.2.4. Stabilisierung von Zirconocenium-Ionen durch Fluor

Zur Stabilisierung katalytisch aktiver 14-VE-Zirconocenium-Kationen in Abwesenheit von MAO haben sich WCAs bewährt. Diese zeichnen sich in der Regel durch einen hohen Fluorierungsgrad aus. Die intrinsischen CF-Einheiten der Peripherie dieser Spezies gewährleisten die optimale Delokalisierung einer negativen Ladung und verleihen den Systemen chemische Robustheit.² In der jüngeren Vergangenheit mehren sich darüber hinaus Beispiele für koordinative Wechselwirkungen der Fluoratome mit dem Zentralmetall kationischer Zirconocene, die einen maßgeblichen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten ausüben können. Den ersten Beleg einer derartigen Wechselwirkung in Lösung lieferten Horton und Orpen mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie.¹⁹ So werden für das Borat-Anion in Verbindung **50** bei tiefer Temperatur zwei Typen magnetisch inäquivalenter Fluoratome in einem Integralverhältnis von 3:1 detektiert. Die intensitätsschwächere der beiden Resonanzen erfährt gegenüber der stärkeren eine Verschiebung um mehr als 50 ppm zu hohem Feld und ist somit dem an das Zentralmetall koordinierenden Fluoratom zuzuordnen (Abb. 55).

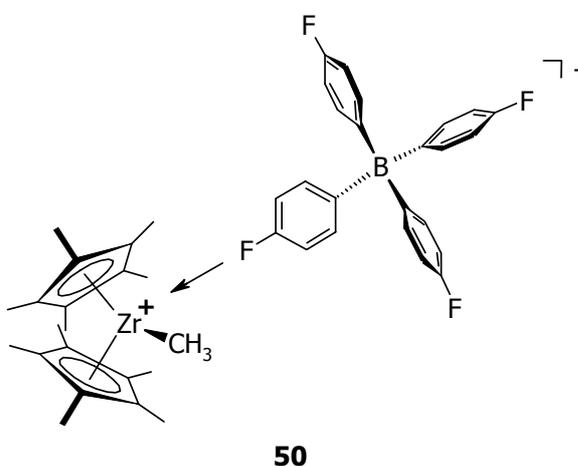
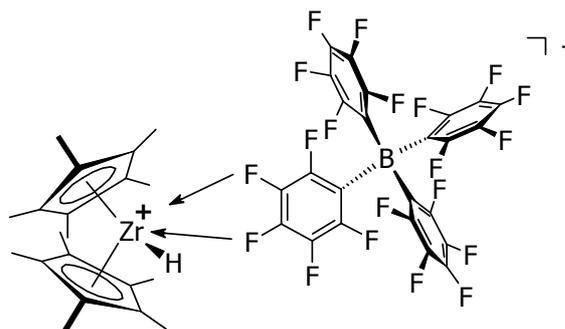


Abb. 55: Koordinative Wechselwirkung zwischen Fluor und kationischem Zr-Zentralmetall in Lösung.

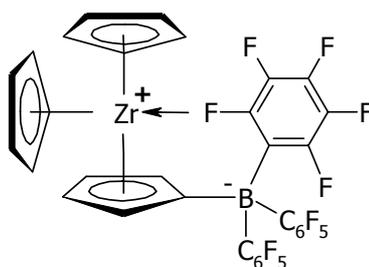
Den frühesten röntgenkristallographischen Beweis dieser Art intermolekularer Fluor-Kontakte im Festkörper erbrachten Marks et al. anhand der Molekülstruktur von **51** (Abb. 56).²⁰ Die beobachteten CF...Zr-Abstände betragen $d = 241.6(3)$ pm bzw. $d = 253.4(3)$ pm und gehen einher mit einer signifikanten Verlängerung der entsprechenden C-F-Bindungen.



51

Abb. 56: Koordinative Wechselwirkung zwischen Fluor und kationischem Zr-Zentralmetall im Festkörper.

Inzwischen sind zahlreiche weitere Zirconocenium-Kationen literaturbekannt, die im oben beschriebenen Sinne durch verschiedene hochfluorierte Borat-Anionen intermolekular stabilisiert werden. Ihnen gemein ist eine steigende Polymerisationsaktivität mit sinkender sterischer Belastung des katalytisch aktiven Zentrums und abnehmender Stärke der koordinativen Wechselwirkung.²¹ Diese ist mittels der dynamischen ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifizierbar; so kann das Aufbrechen der Fluor-Kontakte freie Aktivierungsenthalpien von $\Delta G^\ddagger > 40$ kJ/mol erfordern.²² Gleichzeitig treten aber im Falle einer sehr schwachen Wechselwirkung Solvens-Moleküle in Konkurrenz zur Stabilisierung durch das WCA. Insbesondere das bei Polymerisationen üblicherweise als Reaktionsmedium eingesetzte Toluol ist zur Verdrängung donierender CF-Einheiten befähigt.²¹ Naheliegenderweise sollte die kovalente Anbindung eines WCA-Analogons an das Zirconocenium-Fragment aus entropischen Gründen den intramolekularen Ringschluß gegenüber einer Lösungsmittel-Koordination begünstigen. Erker et al. realisierten dieses Konzept durch die Synthese betainartiger Komplexe wie **52**, in denen die elektronische wie koordinative Absättigung des Zentralmetalls durch Fluor als intramolekularen Donor erfolgt (Abb. 57).²³

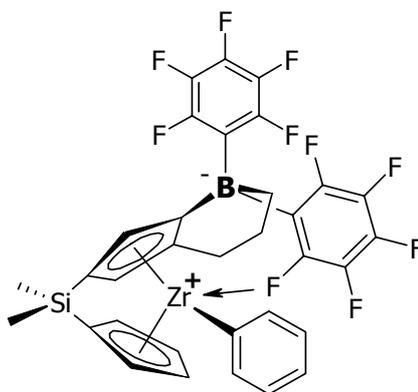


52

Abb. 57: Zwitterionischer Zr-Komplex mit intramolekularer Koordination von Fluor.

Diese Stabilisierung ist notwendig, da sich die $[\text{Cp}_3\text{Zr}]^+$ -Einheit aufgrund eines besetzten Ligand-zentrierten Molekülorbitals, dessen Elektronendichte dem Zentralmetall nicht zur Verfügung steht, *de facto* wie eine 16-VE-Spezies verhält. Mit einer Hochfeld-Verschiebung der betreffenden ^{19}F -NMR-Resonanz um mehr als 80 ppm, dynamischem Koordinationsverhalten in Lösung sowie einem $\text{CF}\cdots\text{Zr}$ -Abstand von $d = 231.0(3)$ pm im Festkörper zeigt die intramolekulare Wechselwirkung Charakteristika, die denen typischer intermolekularer Fluor-Kontakte ähneln. Sie ist jedoch nicht hemilabiler Natur, da eine Verdrängung des koordinierenden Fluoratoms nur irreversibel in Gegenwart von Liganden wie PMe_3 oder CO gelingt.

Ein limitierender Faktor für die intramolekulare Koordination der sterisch anspruchsvollen WCA-Analoga liegt in der Zugänglichkeit des kationischen Zentralmetalls. Wie in **53** ist diese oftmals erst durch eine *ansa*-Verbrückung der π -Liganden gewährleistet [\rightarrow **Kapitel 1.2.2.**], die eine Aufweitung des Öffnungswinkels von *bent*-Sandwich-Komplexen zur Folge hat (Abb. 58).²⁴

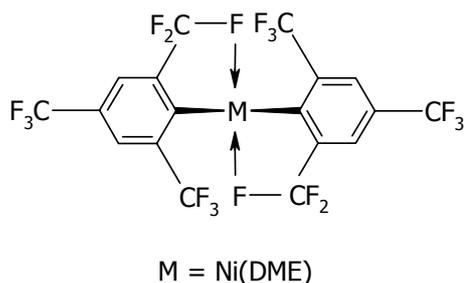


53

Abb. 58: Zwitterionisches *ansa*-Zirconocen mit intramolekularer Fluor-Koordination.

Ein weiteres Problem dieser Systeme stellt das Auftreten von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}$ -Aktivierungen als Nebenreaktion bei höherer Temperatur dar, die zur unerwünschten Bildung von Zirconocenfluoriden führt.²¹ Eine Möglichkeit, die aufgeführten Komplikationen zu umgehen, bietet die Etablierung von $\text{C}(\text{sp}^3)$ -gebundenem Fluor als intramolekularer Donorfunktionalität. Zum einen sind CF -Aktivierungen in diesem Falle nicht zu erwarten, zum anderen sollte ein fluorierter Alkyl-Substituent unter sterischen Gesichtspunkten und aufgrund seiner Flexibilität einen leichteren Zugang zum Zentralmetall haben als die herkömmlichen hochfluorierten Aryl-Reste.

Weiterhin würde eine konkurrierende Solvens-Koordination aufgrund der entropisch begünstigten intramolekularen Wechselwirkung disfavorisiert. Realisierungen dieses Konzeptes sind rar in der Literatur und beschränken sich bislang im Bereich der Übergangsmetalle vornehmlich auf Gruppe-10-Elemente.²⁵ Die intramolekularen Fluor-Kontakte werden hierbei wie im Falle von **54** zumeist unter Verwendung partiell fluorierter Pincer-Liganden erzwungen (Abb. 59).²⁶



54

Abb. 59: Intramolekulare Koordination von C(sp³)-gebundenem Fluor.

3.2.5. Sekundäre Wechselwirkungen

Die Wasserstoffbrückenbindung, standardmäßig definiert als X-H \cdots Y-Wechselwirkung, in der X-H die Protonen-donierende Einheit mit polarer kovalenter Bindung und Y die Protonen-akzeptierende Gruppe darstellt, ist eines der bedeutendsten Konzepte in der Chemie schlechthin.²⁷ Für gewöhnlich handelt es sich bei X und Y um elektronegative Atome wie O, N oder F. Die Bindungsenergien dieser starken Wasserstoffbrücken sind in der Regel größer als $BE \approx 20$ kJ/mol und die Abstände zwischen Proton und Akzeptor-Atom (H \cdots Y) geringer als die Summe ihrer van der Waals-Radien.²⁸ Weisen jedoch sowohl X als auch Y nur eine mittlere Elektronegativität auf, so nehmen die entsprechenden Bindungsenergien der resultierenden schwachen Wasserstoffbrücken wesentlich geringere Werte an, im Falle von X = C und Y = C-F beispielsweise 8 - 13 kJ/mol.²⁹ Daher war bereits die alleinige Existenz einer C-H \cdots F-C-Wasserstoffbrückenbindung lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen.³⁰ Inzwischen liefern neben theoretischen Betrachtungen³¹ aktuelle Arbeiten auch experimentelle Belege für die Wirksamkeit dieser schwachen attraktiven Wechselwirkungen.

So gelingt es beispielsweise, unter Einsatz eines sogenannten Titan-FI-Katalysators (FI = *Fluorinated Phenoxy-Imine Chelate Ligand*) hochmolekulares, annähernd monodisperses Polyethylen zu produzieren. Die auf Basis von DFT-Rechnungen generierte Struktur **55** der katalytisch aktiven Spezies zeigt, daß diese Effekte auf eine attraktive sekundäre Wechselwirkung eines C(sp²)-gebundenen Fluoratoms der Ligandperipherie mit einem β-ständigen Wasserstoffatom der wachsenden Polymerkette zurückzuführen sind (Abb. 60).

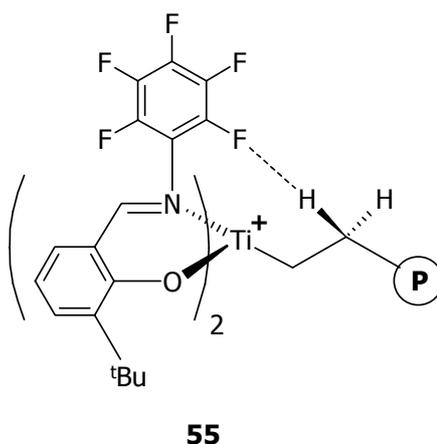
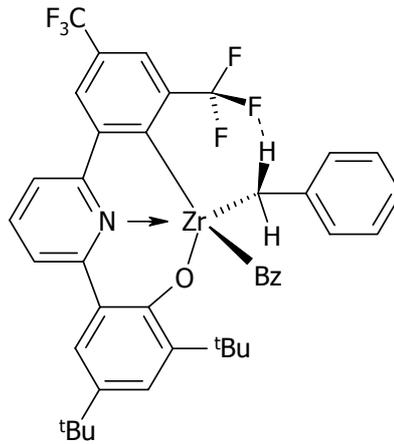


Abb. 60: Sekundäre Wechselwirkung in aktivem Ti-FI-Katalysator.

Auf diese Weise erfolgt eine Stabilisierung der positiven Partialladung am entsprechenden Wasserstoffatom, als deren Konsequenz der Kettenabbruch auf dem Wege der β-Hydrid-Eliminierung unterdrückt wird.³²

A priori bieten Fluoratome, die an sp³-hybridisierten Kohlenstoff gebunden sind, noch günstigere Voraussetzungen für derartige Wechselwirkungen. Ihr Wasserstoffbrücken-Akzeptorvermögen übersteigt das aromatisch bzw. olefinisch gebundenen Fluors aufgrund ihrer höheren negativen Ladungsdichte.³⁰ Daher überrascht es nicht, daß Chan et al. am Beispiel von **56** kürzlich die erstmalige direkte Detektion intramolekularer C-H···F-C(sp³)-Kontakte innerhalb eines Gruppe-4-Metall-Präkatalysators beschrieben (Abb. 61).⁷ Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten von **56** beweisen selbst bei Raumtemperatur das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Trifluormethyl-Gruppe des Chelatliganden und den α-H-Atomen der unmittelbar ans Zentralmetall gebundenen Benzyl-Liganden, die als Modell einer Polyolefinkette dienen.



56

Abb. 61: Erste NMR-spektroskopisch detektierte C-H...F-C-Wechselwirkung in einem Zirconium-Präkatalysator.

In der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation beruhen entgegen den dargestellten Beobachtungen steuernde Einflüsse auf Kettenabbruchraten und Stereoselektivitäten bislang zumeist auf sterischen Effekten, somit folglich auf repulsiven nichtbindenden Wechselwirkungen. Trotz des offensichtlichen Potentials der hier beschriebenen neuartigen Strategie hinsichtlich der Stabilisierung reaktiver Intermediate und der Verwirklichung neuartiger Polymerarchitekturen existieren für deren Übertragung auf Metallocen-basierte Katalysatorsysteme bislang keinerlei Beispiele in der Literatur.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene: Synthese, Struktur und Reaktivität

Um hemilabile und sekundäre Wechselwirkungen im beschriebenen Sinne auf Metallocen-Präkatalysatoren übertragen zu können, müssen bestimmte Anforderungen vom partiell fluorierten Cyclopentadienyl-Liganden erfüllt werden. Insbesondere sollten die sterischen Grundvoraussetzungen für die Bildung eines entropisch begünstigten fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringes im Falle einer intramolekularen Koordination des Donor-Substituenten an das Zentralmetall gegeben sein. Darüber hinaus ist es zur Realisierung quantifizierbarer Wechselwirkungen vorteilhaft, wenn nur ein einziger Typus von Funktionalität im Molekül vorhanden ist. Gängige hochfluorierte Alkyl-Seitenketten scheiden aufgrund ihrer zahlreichen CF_2 - und CF_3 -Einheiten, die jeweils variierende sterische und elektronische Eigenschaften aufweisen, somit als Substituenten aus.

Als Vorstufe zur Einführung einer definierten fluorierten Einheit am Cp-System, die adäquate sterische Voraussetzungen bietet, diente daher 1,1,1-Trifluor-3-brompropan (**57**). Durch stöchiometrische Umsetzung mit Cyclopentadienyl-Natrium ist in $^n\text{Pentan}$ als Reaktionsmedium auf diese Weise 3,3,3-Trifluorocyclopentadien zugänglich (Abb. 62).

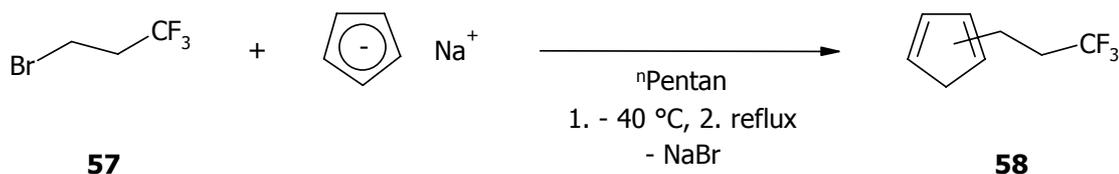


Abb. 62: Synthese des 3,3,3-Trifluorpropyl-substituierten Cyclopentadiens **58**.

Verbindung **58** fällt in Form einer farblosen Flüssigkeit an, verhält sich bei Lagerung an der Luft inert und zeigt eine sehr gute Löslichkeit in organischen Solventien verschiedenster Polarität. Erwartungsgemäß belegen die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten (C_6D_6) das Vorliegen zweier Doppelbindungsisomere im aliquoten Verhältnis.

Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels der Massenspektrometrie. Hier wird das Auftreten eines $[\text{CH}_2\text{CF}_3]^+$ -Fragment-Ions mit hoher relativer Intensität detektiert, welches in Analogie zu den Dialkylaminoethyl-substituierten Indenen [→ Kapitel 1.3.] infolge eines Bindungsbruches zwischen dem C_α - und C_β -Kohlenstoffatom des Substituenten gebildet wird.

Einen alternativen Verlauf nimmt diese C-C-Kupplungsreaktion beim Übergang zu einem polareren Reaktionsmedium. Führt man die beschriebene Umsetzung anstelle von n -Pentan in THF durch, so wird unter Freisetzung eines halben Äquivalents Cyclopentadien vornehmlich die Entstehung des Disubstitutionsproduktes **59** beobachtet (Abb. 63).

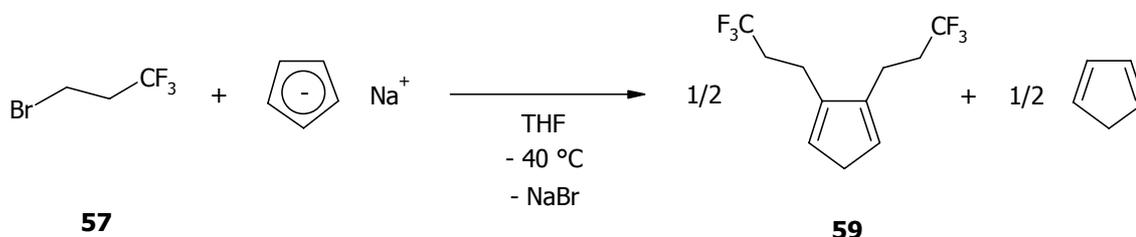


Abb. 63: Synthese des zweifach substituierten Cyclopentadiens **59**.

Das analysenreine 1,2-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)cyclopentadien ist jedoch erst nach mehrstufiger Aufarbeitung zugänglich. Zunächst ist eine fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck erforderlich, um von dem per GC(MS) nachgewiesenen Diels-Alder-Dimer der Verbindung **58** abzutrennen. Das als farblose Flüssigkeit anfallende Produkt kann in der Folge einer Tieftemperatur-Sublimation unterworfen werden, mit deren Hilfe die Anreicherung von hochreinem **59** als mikrokristallinem Feststoff gelingt. Dieser ist gut löslich in allen gängigen organischen Solventien und zeigt keinerlei Empfindlichkeit gegenüber Atmosphärien. Die Charakterisierung von **59** erfolgte durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und CHN-Analyse. Während die massenspektrometrischen Daten im Fragmentierungsmuster prinzipielle Übereinstimmungen mit denen des Monosubstitutionsproduktes zeigen, belegt die Kernresonanzspektroskopie die Regioselektivität der Disubstitution in 1,2-Position. Dem ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) ist das Vorliegen eines A_2X_2 -Spinsystems zu entnehmen. Dieses manifestiert sich in zwei intensitätsgleichen Triplets bei einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H}(4),\text{H}(3,5)} = 1.5 \text{ Hz}$, die mit $\delta_{\text{H}(4)} = 2.49 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{H}(3,5)} = 5.54 \text{ ppm}$ im typischen Bereich für allylische bzw. vinyliche Cp-Protonen auftreten.

Der Befund einer regioselektiven 1,2-Disubstitution ist in diesem Zusammenhang insofern ungewöhnlich, als daß sterische Einflüsse die Zweitsubstitution an Cyclopentadienyl-Systemen häufig in 3-Position dirigieren. An dieser Stelle dokumentiert sich der gewünschte minimierte sterische Anspruch der potentiellen Donor-Funktionalität.

Durch Kristallisation des flüssigen Rohproduktes bei 4 °C ist es darüber hinaus möglich, Einkristalle von **59** in Form farbloser Nadeln zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die signifikanten Bindungslängen und -winkel des in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierenden Cyclopentadiens gehen aus Tabelle 3 hervor. Die auf Basis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen getroffenen Aussagen werden durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 59

Bindungslängen			
C(1)-C(2)	1.343(2)	C(1)-C(5)	1.479(2)
C(2)-C(3)	1.502(2)	C(3)-C(4)	1.499(2)
C(4)-C(5)	1.347(2)	F(1)-C(8)	1.3498(19)
F(2)-C(8)	1.3421(18)	F(3)-C(8)	1.3438(18)
Bindungswinkel			
C(7)-C(8)-F(1)	111.94(13)	C(10)-C(11)-F(4)	112.91(13)
C(7)-C(8)-F(2)	113.21(12)	C(10)-C(11)-F(5)	112.95(13)
C(7)-C(8)-F(3)	113.14(12)	C(10)-C(11)-F(6)	111.82(12)

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **59** im Festkörper.

Das regioselektiv erhaltene 1,2-Disubstitutionsmuster wird ebenso deutlich wie die Positionen der Doppelbindungen im C₅-Perimeter zwischen C(1) und C(2) bzw. C(4) und C(5), die sich in Bindungslängen von 1.34 Å respektive 1.35 Å niederschlagen.³³ Auch alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich der Erwartungswerte. Es ist keine Verzerrung der Molekülgeometrie aufgrund von intramolekularen C-H···F-C-Wechselwirkungen zu beobachten.

Ferner gehen aus der Betrachtung der intermolekularen Atomabstände keinerlei Hinweise auf etwaige CH-Fluor-Kontakte im Festkörper hervor. Abbildung 64 illustriert die Molekülstruktur von **59**.



Abb. 64: Molekülstruktur von **59** im Festkörper, (ORTEP-Diagramm, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Die Bildung von **59** in polarem Medium ist mechanistisch auf eine Reaktionssequenz zurückzuführen, die als Schlüsselschritt eine Ummetallierung beinhaltet (Abb. 65).

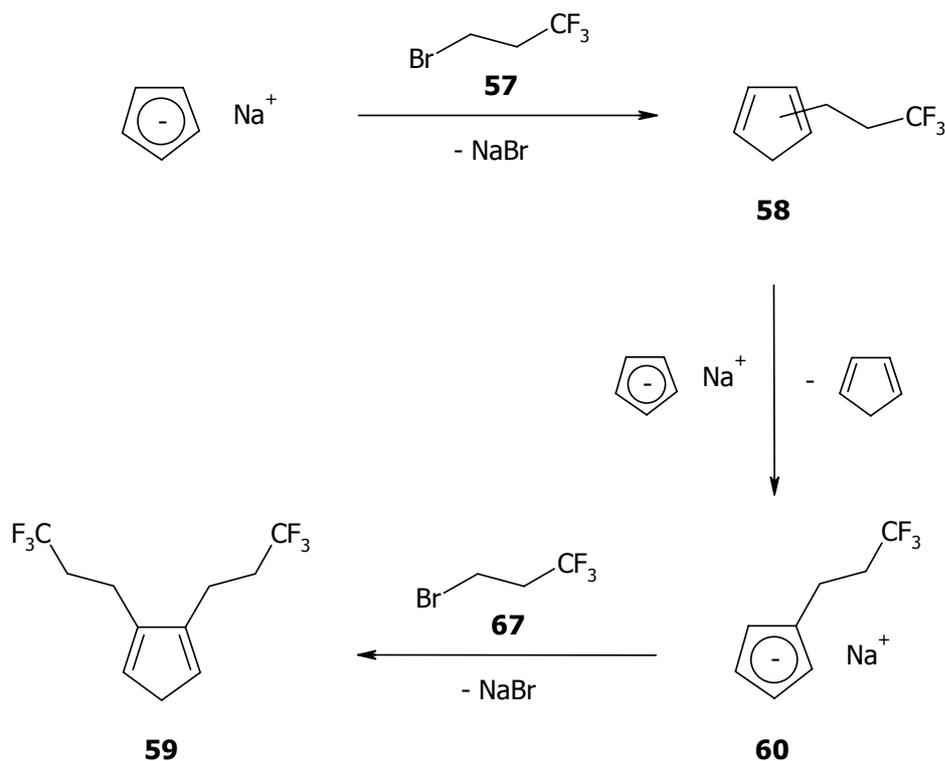


Abb. 65: Postulierter Mechanismus der Bildung von **59** in polarem Medium.

Ausgehend von den Kalium-Cyclopentadieniden **61** und **62** gelingt durch Salzmetathese mit Zirconiumtetrachlorid in Diethylether die Synthese der neuartigen Trifluorpropyl-substituierten Zirconocene **63** und **64** (Abb. 67).

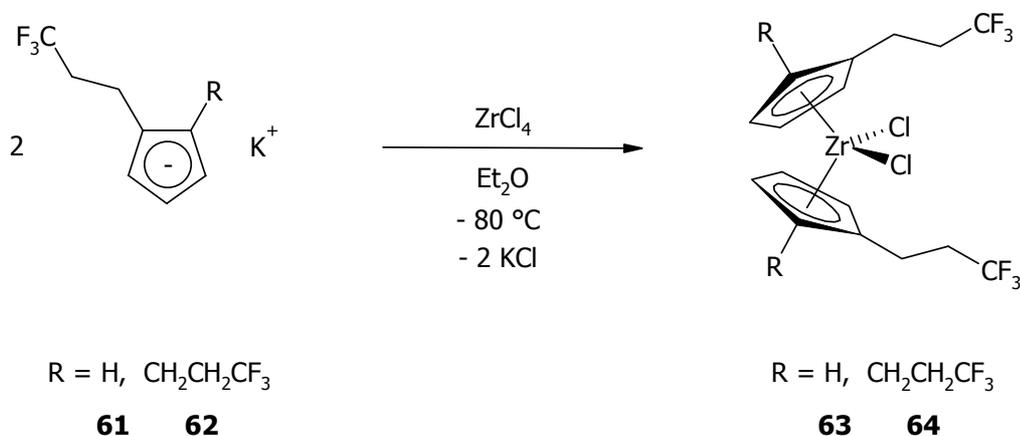


Abb. 67: Synthese der Trifluorpropyl-substituierten Zirconocendichloride **63** und **64**.

Die Komplexe **63** und **64** sind nach konventioneller Aufarbeitung als hellgelbe Feststoffe bei mittleren bis sehr guten Ausbeuten in analytischer Reinheit isolierbar. In polaren organischen Solventien wie Et_2O , THF oder CH_2Cl_2 zeigen sie eine hohe Löslichkeit, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen hingegen eine deutlich geringere. Darüber hinaus haben sich die Verbindungen **63** und **64** als bemerkenswert unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit erwiesen; so belegt eine NMR-spektroskopische Analyse (C_6D_6) der Substanzen nach mehrtägigem Luftkontakt deren weitgehende Inertheit gegenüber Atmosphärien. Diese Eigenschaft ist in Kenntnis herkömmlicher donorfunktionalisierter Zirconocendichloride ungewöhnlich, vielmehr gleichen **63** und **64** unter diesem Aspekt dem unsubstituierten Grundkörper Cp_2ZrCl_2 [**→ Kapitel 2.3.2.**]. Hierfür zeichnet die insbesondere im Vergleich zu Amino-Seitenketten minimierte Brønsted-Basizität der Trifluorpropyl-Gruppe verantwortlich, die weder eine baseninitiierte Hydrolyse unterstützt noch den intramolekularen Entzug der dabei entstehenden HCl aus dem Hydrolysegleichgewicht erlaubt.

Die Charakterisierung von **63** und **64** erfolgte mittels der ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Anhand der Protonenresonanz-spektroskopischen Daten (C_6D_6) des disubstituierten Derivates **63** soll an dieser Stelle das Kopplungsmuster der Signale des Trifluorpropyl-Substituenten erläutert werden.

Im Tieffeld-Bereich des Spektrums sind mit $\delta_{\text{H}(2)} = 5.63$ ppm und $\delta_{\text{H}(3)} = 5.52$ ppm bei einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)} = 2.5$ Hz die jeweils zu Triplets aufspaltenden intensitätsgleichen Signale der Cyclopentadienyl-Protonen H(2) und H(3) zu beobachten (Abb. 68).

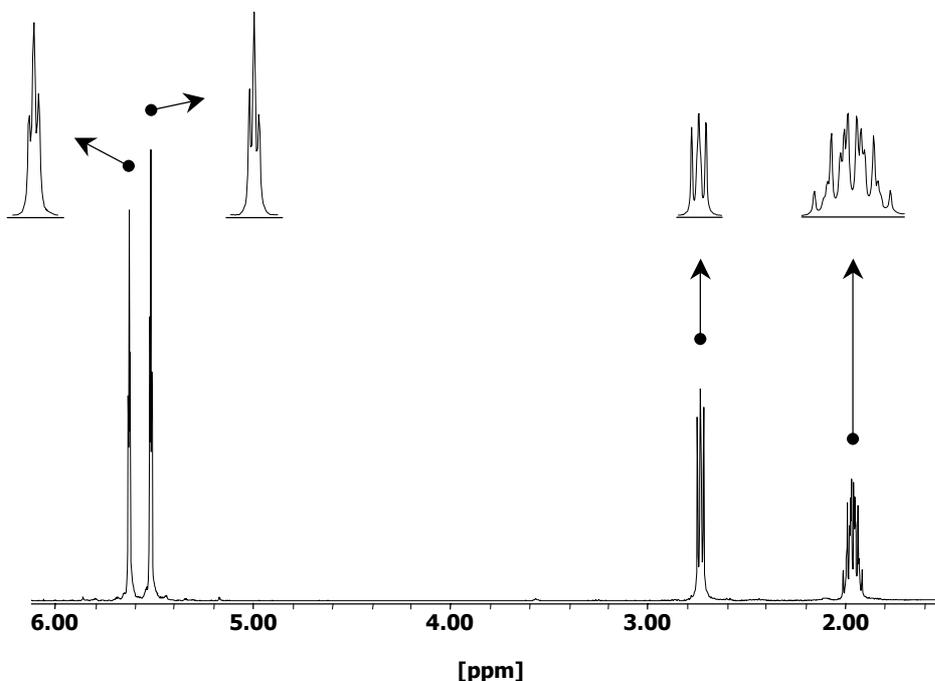


Abb. 68: ${}^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6) von **63**.

Die Resonanzen bei $\delta = 2.73$ ppm und $\delta = 1.96$ ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 werden von den Protonen der Methylen-Gruppen des Trifluorpropyl-Substituenten hervorgerufen. Hier erscheint das Signal der Cp-nahen CH_2 -Einheit erwartungsgemäß als Triplett mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, welches durch Kopplung mit der benachbarten CH_2 -Gruppe hervorgerufen wird. Letztere hingegen wird als Multiplett detektiert, das sich bei detaillierter Betrachtung als Quartett von Triplets erweist. Diese Multiplizität kommt zum einen durch die bereits beschriebene Kopplung mit der benachbarten Methylen-Einheit zustande, zum anderen durch die Kopplung mit den ${}^{19}\text{F}$ -Kernen der terminalen Trifluormethyl-Gruppe, die eine Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{F,H}} = 10.9$ Hz aufweist. Folgerichtig sind beide Trifluorpropyl-Substituenten von **63** in Lösung äquivalent, so daß die intramolekulare Koordination nur einer der beiden Donorfunktionalitäten an das Zentralmetall ausgeschlossen werden kann. Ebenso existieren keinerlei Hinweise auf das Vorliegen dynamischer Koordinationsprozesse, da temperaturabhängige ${}^1\text{H-NMR-Untersuchungen}$ zum identischen Resultat führen.

Die ^{19}F -NMR-Spektroskopie liefert darüber hinaus den Beweis, daß keine der beiden Trifluorpropyl-Gruppen an koordinativen Wechselwirkungen intra- oder intermolekularer Art beteiligt ist (Abb. 69). Hier belegt das Auftreten eines einzelnen Triplets bei $\delta = -65.3$ ppm die magnetische Äquivalenz aller Fluoratome von **63**. Dieses Signal resultiert mit $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz wiederum aus der Kopplung mit der benachbarten Methylen-Einheit. Die für koordinierende Fluor-Atome charakteristische Hochfeld-Verschiebung ist nicht zu beobachten.

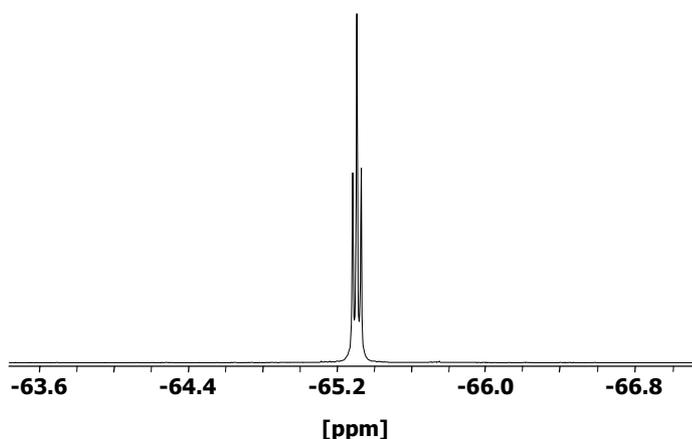


Abb. 69: ^{19}F -NMR-Spektrum (C_6D_6) von **63**.

Ein analoger Befund ergibt sich bezüglich des Koordinationsverhaltens der potentiellen Donor-Seitenketten von **63** im Festkörper. So liefert die Röntgenstrukturanalyse, durchgeführt an Einkristallen in Form farbloser Nadeln, deren Kristallisation aus einer heiß gesättigten Lösung in C_6D_6 gelingt, die in Tabelle 4 aufgeführten signifikanten Parameter. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel des monoklin in der Raumgruppe $\text{C } 2/c$ kristallisierenden Zirconocens dokumentieren die typischen strukturellen Charakteristika von *bent*-Sandwich-Komplexen der Gruppe-4-Elemente.³⁴ So weist das Zentralmetall mit einem $\text{Cp}(\text{Ebenennormale})\text{-Zr-Cp}(\text{EbenennormaleA})$ -Öffnungswinkel von 128.0° und einem Winkel $\text{Cl}(1)\text{-Zr}(1)\text{-Cl}(1\text{A})$ von 95.2° eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie auf.³⁵ Die Abstände des Zirconiumatoms zu den einzelnen Ring-Kohlenstoffatomen variieren innerhalb eines jeden cyclischen Systems zwischen $d = 2.45 \text{ \AA}$ und $d = 2.55 \text{ \AA}$, so daß die nahezu planaren Cyclopentadienyl-Einheiten näherungsweise im η^5 -Modus gebunden vorliegen. Die Zr-Cl-Bindungslängen liegen mit $d \approx 2.46 \text{ \AA}$ ebenfalls im Erwartungsbereich für Zirconocendichloride.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 63

Bindungslängen			
Zr(1)-Cl(1)	2.4650(3)	Zr(1)-Cl(1A)	2.4649(3)
Zr(1)-C(1)	2.4522(10)	Zr(1)-C(2)	2.4968(11)
Zr(1)-C(3)	2.4949(11)	Zr(1)-C(4)	2.5288(11)
Zr(1)-C(5)	2.5538(10)	F(1)-C(8)	1.3481(15)
F(2)-C(8)	1.3442(17)	F(3)-C(8)	1.3417(17)
Bindungswinkel			
Cp(E)-Zr(1)-Cp(EA)	128.0	Cl(1)-Zr(1)-Cl(1A)	95.235(15)
C(1)-Zr(1)-C(1A)	160.45(6)	C(2)-Zr(1)-C(2A)	95.14(6)
C(3)-Zr(1)-C(3A)	82.62(6)	C(4)-Zr(1)-C(4A)	146.26(6)
C(5)-Zr(1)-C(5A)	172.19(5)	C(7)-C(8)-F(1)	111.57(13)
C(7)-C(8)-F(2)	113.05(10)	C(7)-C(8)-F(3)	113.24(10)

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **63** im Festkörper.

Im Festkörper finden sich weder Hinweise auf Fluor-Kontakte im Sinne von C-H \cdots F-C-Wechselwirkungen noch auf eine intra- respektive intermolekulare Koordination der Seitenketten an das Zentralmetall (Abb. 70).

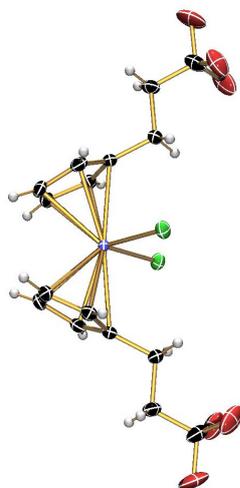


Abb. 70: Molekülstruktur von **63** im Festkörper, (ORTEP-Diagramm, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß im Falle des neutralen Zirconocendichlorids **63** die sterisch wenig anspruchsvolle Trifluorpropyl-Gruppe keine Tendenz zur Koordination an das Zentralmetall aufweist, obwohl das vorliegende 16-VE-System koordinativ ungesättigt ist und über ein freies Molekülorbital am Zirconium-Atom verfügt. Die Erklärung dieses Phänomens erfordert eine nähere Betrachtung der Orbitalsituation.

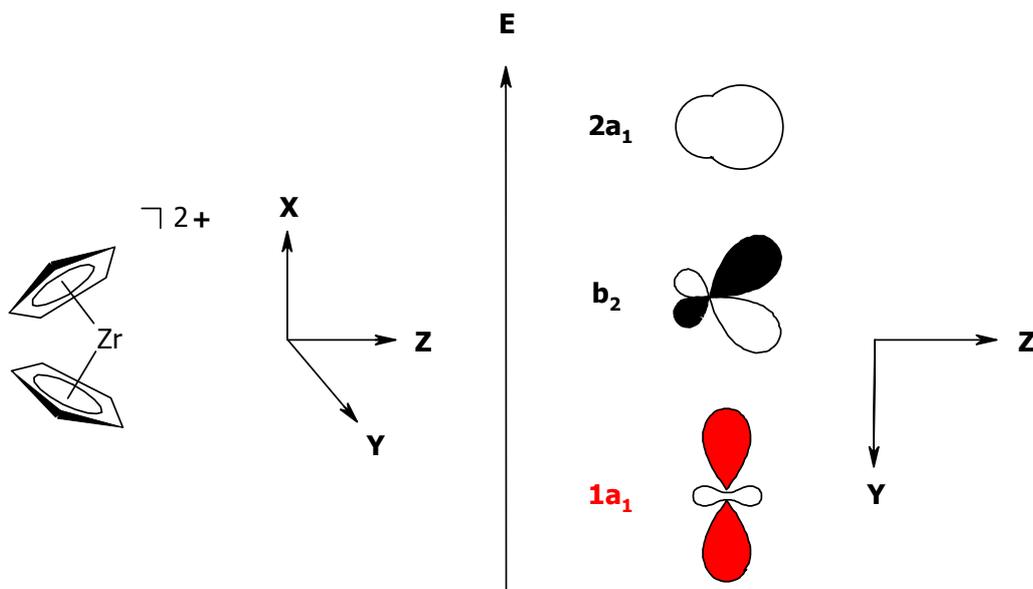


Abb. 71: Nichtbindende Grenzorbitale in einem Cp_2Zr^{2+} -Fragment.

Metalloccen-Komplexe Cp_2M^{2+} mit d^0 -Elektronenkonfiguration verfügen über die drei unbesetzten, im wesentlichen nichtbindenden Orbitale $1a_1$, b_2 und $2a_1$. Ihre räumliche Gestalt und relative Energieabfolge ist in Abbildung 71 dargestellt. Hieraus ergibt sich das Molekülorbitalschema für einen Cp_2MX_2 -Komplex durch Linearkombination mit den Orbitalen zweier σ -Donoren geeigneter Symmetrie (Abb. 72). Das im 16-VE-Komplex unbesetzte Molekülorbital a_1 ist vorwiegend am Zentralmetall lokalisiert und ähnelt in seiner Energie und Gestalt stark dem ursprünglichen $1a_1$ -Orbital des Cp_2M^{2+} -Fragments. Obwohl es theoretisch durch einen weiteren σ -Donor beansprucht werden kann, wird eine Besetzung des a_1 -Orbitals bei neutralen Zirconocendichloriden nur in Ausnahmefällen beobachtet [→ Kapitel 1.2.2.].³⁶ Dieser Befund erklärt sich durch das synergetische Bindungskonzept, da zu einem gewissen Grad π -Bindungsanteile zwischen einem nichtbindenden Elektronenpaar der Chlor-Substituenten und dem freien a_1 -Orbital am Zentralmetall vorhanden sind.³⁷

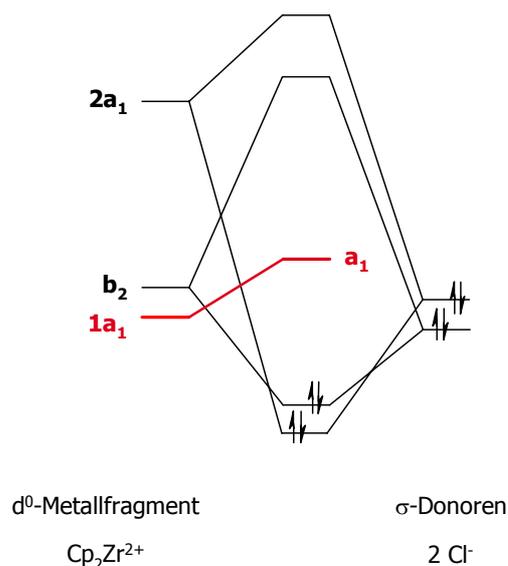


Abb. 72: Allgemeines MO-Schema eines Cp_2ZrX_2 -Komplexes.

Es handelt sich somit bei Verbindungen wie **63** lediglich formal um 16-VE-Komplexe. Faktisch liegt keine Elektronenmangelsituation vor, so daß eine zusätzliche Absättigung durch die Koordination intra- oder intermolekularer Donoren nicht erforderlich ist.

In analoger Weise sollte auch das vierfach substituierte Zirconocendichlorid **64** keine Wechselwirkungen zwischen dem Zentralmetall und den potentiellen Seitenketten-Funktionalitäten aufweisen. Jedoch ist die Interpretation der zugrunde liegenden NMR-spektroskopischen Daten aufgrund des Substitutionsmusters der Cyclopentadienyl-Liganden hier keineswegs trivial.

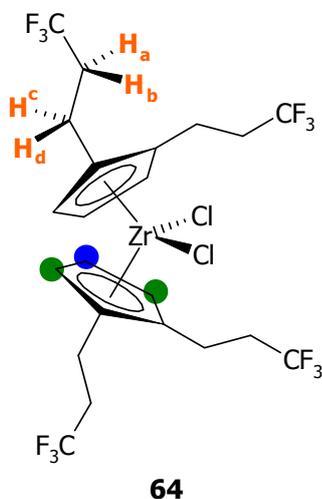


Abb. 73: Magnetisch inäquivalente Protonen des vierfach substituierten Zirconocendichlorids **64**.

Als Konsequenz der 1,2-Disubstitution sind im Falle von **64** beide Protonen (**H_a**, **H_b**; **H_c**, **H_d**) einer jeden Methylen-Einheit der Trifluorpropyl-Gruppen diastereotop (Abb. 73) und liefern somit individuelle Resonanzsignale. Es resultieren im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) einerseits die zu erwartenden Signale der Cp-Ringprotonen in Form eines Dubletts bei $\delta_{\text{H}(3,5)} = 5.46$ ppm und eines Triplets bei $\delta_{\text{H}(4)} = 5.29$ ppm mit der identischen Kopplungskonstante $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz im Intensitätenverhältnis von 4H:2H (Abb. 74).

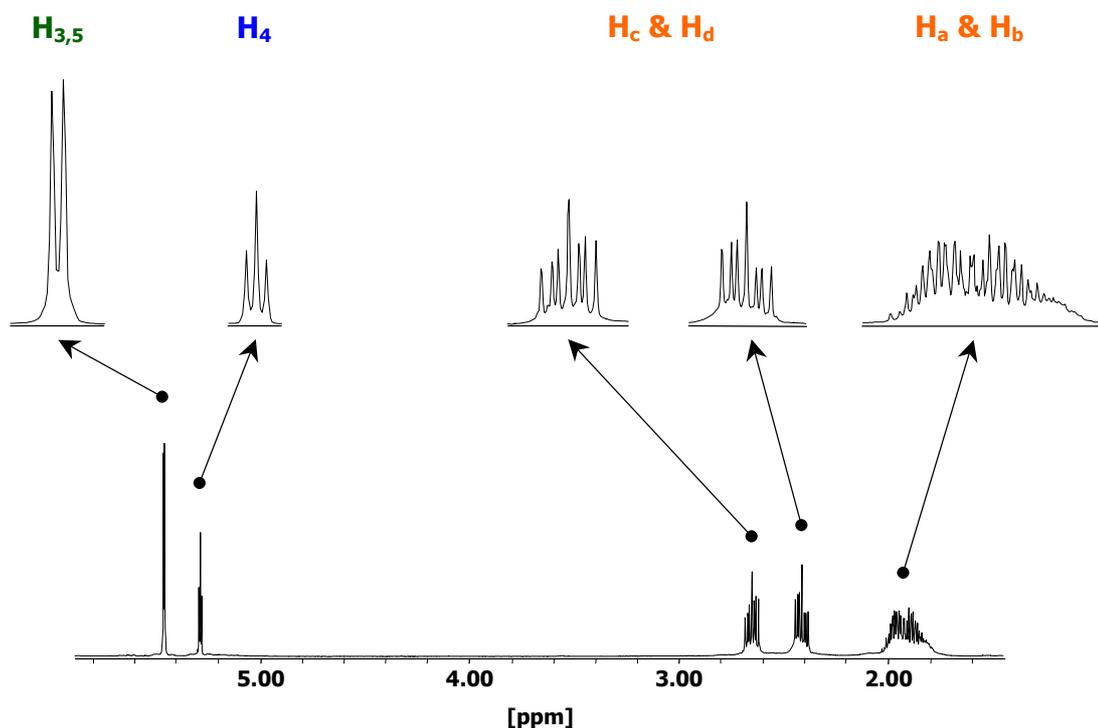


Abb. 74: ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) von **64**.

Andererseits werden die vier diastereotopen Protonen aller Trifluorpropyl-Substituenten als vier intensitätsgleiche Multipletts von jeweils 4H detektiert, die wie folgt aufzuschlüsseln sind: Die Multipletts der Cp-nahen Methylen-Gruppe (**H_c** bzw. **H_d**) bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 2.38 - 2.44$ ppm und $\delta = 2.62 - 2.68$ ppm setzen sich jeweils aus einer geminalen und zwei vicinalen Kopplungen in Gestalt des Dubletts eines Dubletts von einem Dublett zusammen. Dementsprechend liefern die β -ständigen Kerne **H_a** und **H_b** aufgrund der zusätzlichen $^3J_{\text{F,H}}$ -Kopplung mit den terminalen ¹⁹F-Atomen zwei sich überlagernde Multipletts bei $\delta = 1.86 - 1.93$ ppm und $\delta = 1.91 - 1.98$ ppm, die je aus dem Quartett eines Dubletts des Dubletts von einem Dublett bestehen.

Die hier auftretende Signalmultiplizität ist somit nicht auf das Vorliegen inäquivalenter Trifluorpropyl-Gruppen infolge einer intramolekularen Koordination an das Zentralmetall zurückzuführen, die wie im Falle von **63** ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage wird durch die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten verifiziert, denen ein einzelnes Resonanzsignal bei $\delta = -65.2$ ppm zu entnehmen ist (Abb. 75). Bedingt durch die bereits erläuterten Kopplungen mit den benachbarten Protonen H_a und H_b , die eine identische Kopplungskonstante von $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz aufweisen, erscheint dieses als Triplett anstelle des theoretischen Dubletts von einem Dublett.

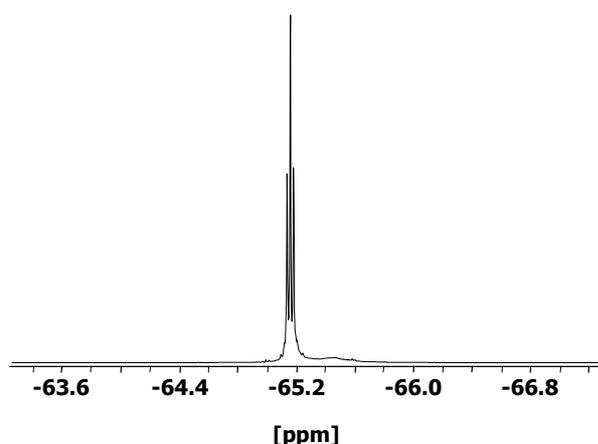


Abb. 75: ^{19}F -NMR-Spektrum (C_6D_6) von **64**.

Von den Zirconocendichloriden **63** und **64** ausgehend gelingt durch Salzmetathese mit Methyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether und Toluol bei tiefer Temperatur der Austausch der Chloro-Substituenten gegen Methyl-Gruppen (Abb. 76).

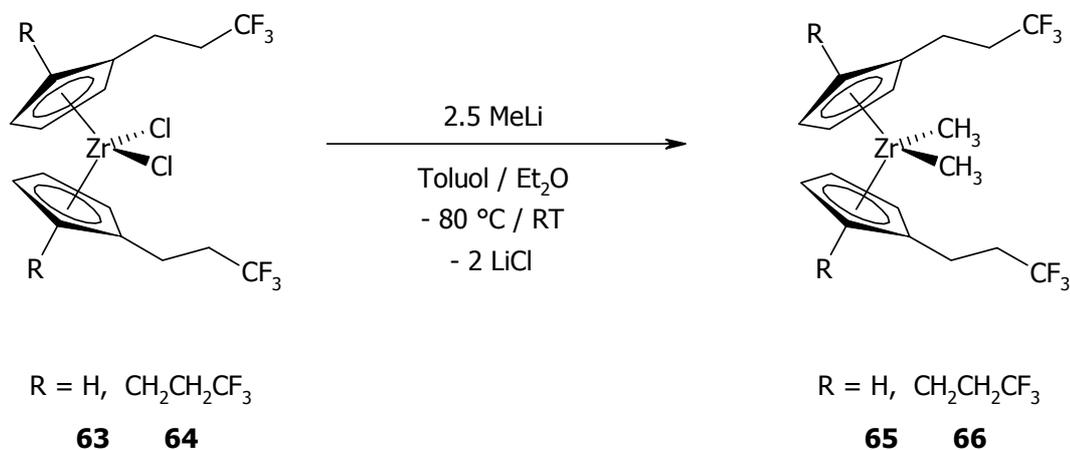


Abb. 76: Synthese der Dimethylzirconocene **65** und **66**.

Die hochgradig hydrolyseempfindlichen Dimethylzirconocene **65** und **66** fallen als farblose Feststoffe an, die eine sehr gute Löslichkeit in polaren wie unpolaren organischen Solventien zeigen. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels der ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Im ^1H -NMR-Spektrum des disubstituierten Derivates **65** belegt das Auftreten eines Singulets bei $\delta = -0.33$ ppm mit der zu erwartenden Intensität von 6H den quantitativen Verlauf der Chlorid-Substitution. Die entsprechende Resonanz gleicher Intensität wird für das vierfach funktionalisierte Dimethylzirconocen **66** bei $\delta = -0.31$ ppm beobachtet. Diese chemischen Verschiebungen sind in den typischen Bereich für Gruppe-4-Metall-gebundene Methyl-Protonen einzuordnen. Ferner ist auf Basis der spektroskopischen Daten von **65** und **66** wie im Falle der homologen Zirconocendichloride eine intra- oder intermolekulare Koordination der endständigen Trifluormethyl-Gruppen an das Zentralmetall auszuschließen. Die angewendeten eindimensionalen NMR-Methoden liefern allerdings keine gesicherten Hinweise auf etwaige sekundäre Wechselwirkungen zwischen den partiell fluorierten Einheiten und den Wasserstoffatomen der am Zentralmetall gebundenen Alkyl-Gruppen. Gleichwohl sollten die Komplexe **65** und **66** respektive deren Ethyl-Analoga als Modellverbindungen zur spektroskopischen Detektion derartiger $\text{C-H}\cdots\text{F-C}(\text{sp}^3)$ -Wechselwirkungen prädestiniert sein. Darüber hinaus fungieren Zirconocendimethyle in der Regel als direkte Synthone entsprechender Methylmetallocenium-Kationen, die oftmals zu einer MAO-freien Olefinpolymerisation befähigt sind.

3.3.2. Methylalumoxan-aktivierte Polymerisation von Ethylen

Die im folgenden beschriebenen Testreaktionen zur MAO-aktivierten Ethylen-Polymerisation wurden unter Einsatz der neuartigen Trifluorpropyl-substituierten Zirconocendichloride **63** und **64** durchgeführt (Abb. 77). Die Polymerisationen wurden in einem Büchi-Laborautoklaven Cyclone 075 mit variierenden Polymerisationstemperaturen T (s.u.) bei einem konstanten Monomerdruck von $p = 4.004$ bar in Toluol p.A. als Lösungsmittel vorgenommen. Die Menge an MAO (10%ige Lösung in Toluol) wurde derart gewählt, daß jeweils ein Molenverhältnis Zr:Al von 1:1000 vorlag. Das Gesamtreaktionsvolumen betrug bei allen Umsetzungen $V = 40$ mL. Die auf diese Weise erhaltenen Polyethylene fallen nach wässriger Aufarbeitung als voluminöse, farblose Feststoffe an.

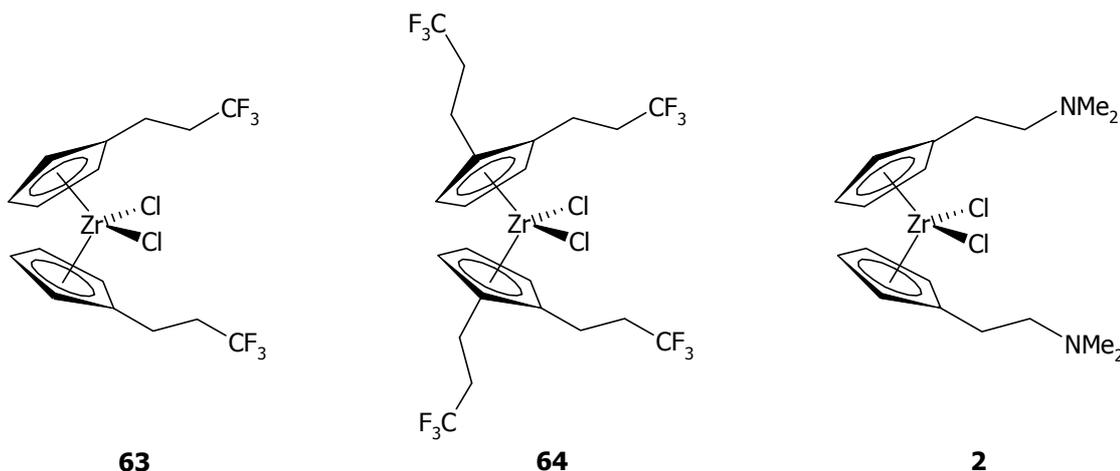


Abb. 77: Als Präkatalysatoren getestete Zirconocendichloride **63** und **64** sowie Referenzverbindung **2**.

Gegenstand der Untersuchungen ist zunächst ein Vergleich der Katalyseaktivitäten des MAO-aktivierten, disubstituierten Komplexes **63** mit dem homologen vierfach funktionalisierten Derivat **64** in Relation zu herkömmlichen donorsubstituierten Zirconocenen wie **2**. Die Ergebnisse werden in Form eines Säulendiagramms in Abbildung 78 präsentiert. Die Aktivitäten der getesteten Katalysatorsysteme beziehen sich auf eine Polymerisationstemperatur von $T = 50\text{ °C}$ und sind in der Dimension $\text{kg(PE)}/[\text{mol(Zr)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}]$ aufgeführt.

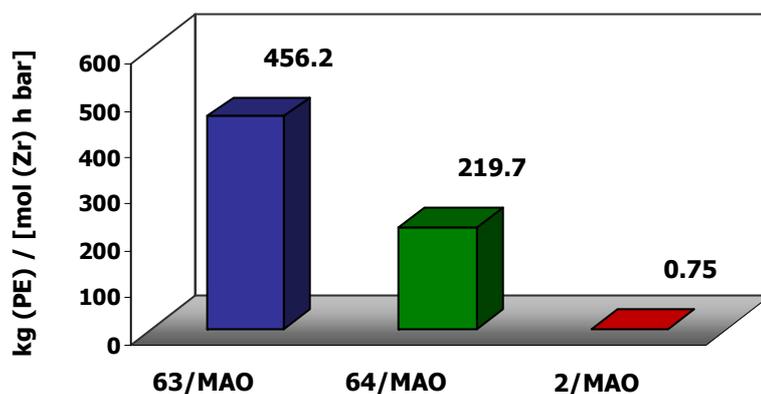


Abb. 78: Katalytische Aktivitäten der Zirconocendichloride **63**, **64** und **2**.

In dieser Reihe weist das weniger hoch substituierte Trifluorpropyl-Derivat **63** mit $456.2\text{ kg(PE)}/[\text{mol(Zr)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}]$ eine um den Faktor größer zwei höhere Aktivität auf als der vier Substituenten tragende Komplex **64**. Dieser Befund steht im Einklang mit der allgemeinen Tendenz, wonach eine Erhöhung der sterischen Belastung in räumlicher Nähe zum katalytischen Zentrum mit einer Aktivitätsminderung einhergeht.

Weiterhin wird deutlich, daß die katalytische Aktivität beider neuartigen Systeme die konventioneller donorfunktionalisierter Zirconocene wie **2** um nahezu drei Größenordnungen übertrifft. Hierin dokumentiert sich wiederum der vorteilhafte geringe sterische Anspruch der Trifluorpropyl-Gruppe im Vergleich zu den auf diesem Gebiet etablierten Dialkylaminoethyl-Substituenten und anderen Donor-Seitenketten. Insgesamt zählen **63** und **64** in der MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen unter den gewählten Bedingungen zu den aktivsten mehrfach donorsubstituierten, nicht *ansa*-verbrückten Metallocen-Katalysatoren, die bis dato bekannt sind.

Des weiteren wurden am System **63/MAO** temperaturabhängige Polymerisationen vollzogen und die resultierenden Polyethylene zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilungen einer gelpermeationschromatographischen Analyse unterworfen. Für die Reaktionstemperaturen $T = 20\text{ °C}$, 50 °C und 90 °C sind die hieraus zugänglichen Polymerparameter M_w , M_n sowie die resultierenden Polydispersitätsindices M_w/M_n in Tabelle 5 aufgeführt.

T [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n
20	32895	6776	4.85
50	34067	6697	5.09
90	23337	6895	3.38

Tab. 5: Übersicht der Polymerparameter aus temperaturabhängigen Reaktionen mit **63/MAO**.

Die im Bereich von $M_w/M_n = 3.4 - 5.1$ variierenden Polydispersitätsindices sowie die Gestalt der entsprechenden Verteilungsgraphen (Abb. 79) belegen anschaulich die unimodalen Molekulargewichtsverteilungen, wie sie für Polymerisationen mit *Single-Site*-Katalysatoren typisch sind. Hinweise auf theoretisch denkbare temperaturabhängige Wechselwirkungen des Cokatalysators MAO mit der Donor-Seitenkette, die im Falle Dialkylaminoethyl-funktionalisierter Systeme mit dem Übergang zu bimodalen Verteilungen einher gehen können,³⁸ existieren im betrachteten Temperaturintervall nicht. Die hier produzierten Polyethylene sind ausnahmslos in den niedermolekularen Bereich einzuordnen; vergleichbare Eigenschaften bei geringfügig höheren mittleren Molekulargewichten weisen Polymere auf, die aus Reaktionen mit dem industriell weit verbreiteten Katalysatorsystem Cp_2ZrCl_2/MAO stammen.

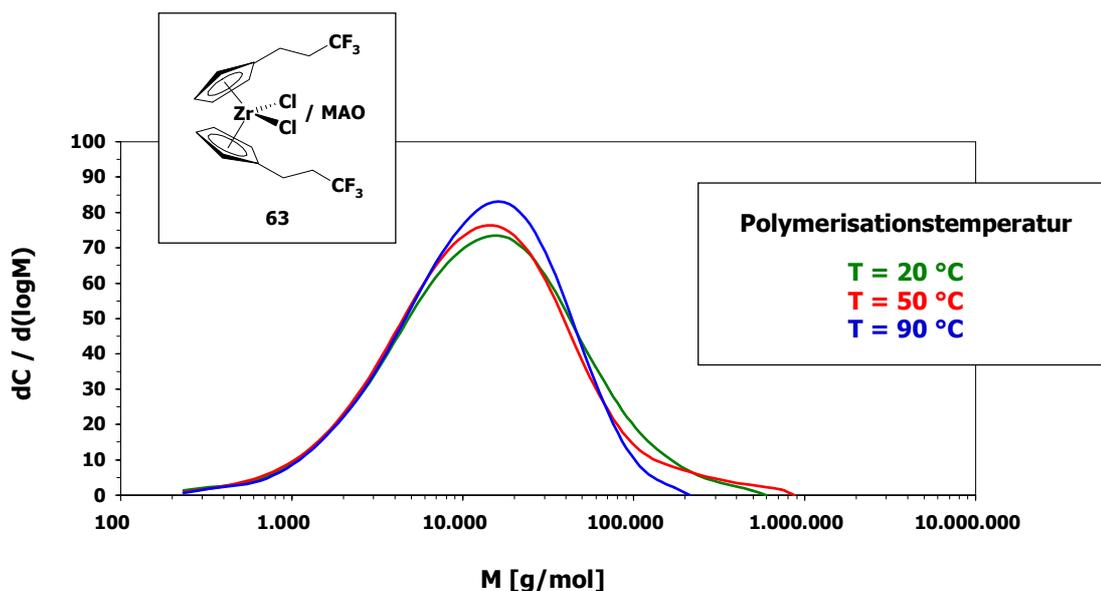


Abb. 79: Molekulargewichtsverteilungen aus temperaturabhängigen Reaktionen mit **63/MAO**.

Die auffällig niedrigen mittleren Kettenlängen sind eine Folge des negativen induktiven Effekts der Trifluorpropyl-Substituenten. Dieser bewirkt eine weitere Erhöhung der Lewis-Acidität des Zentralmetalls in der katalytisch aktiven Spezies, wodurch eine β -Hydrid-Eliminierung als Kettenterminationsschritt begünstigt wird.

Der bemerkenswerteste Befund im Rahmen der durchgeführten Polymeranalytik liegt jedoch in der offensichtlichen Unabhängigkeit der mittleren Molekulargewichte von der Reaktionstemperatur. Entgegen der allgemeinen Tendenz, wonach bei höheren Temperaturen insbesondere die β -Hydrid-Eliminierung gegenüber der Kettenpropagation an Bedeutung gewinnt, wird beim Übergang von $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis hin zu $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine signifikante Abnahme der mittleren Kettenlängen beobachtet.

Dies ist als ein phänomenologisches Indiz für die Ausbildung attraktiver sekundärer Wechselwirkungen zwischen der wachsenden Polyethylenkette und den Seitenketten-Funktionalitäten interpretierbar. Eine direkte Konsequenz derartiger $C-H \cdots F-C(sp^3)$ -Wasserstoffbrückenbindungen läge in der sterischen Fixierung der β -ständigen Wasserstoffatome in großer räumlicher Entfernung zum Zentralmetall. Damit einher ginge die energetische Destabilisierung der für die β -Hydrid-Eliminierung vorab erforderlichen planaren Konformation der Atome Zr , C_{α} , C_{β} und H_{β} im Sinne einer β -H-agostischen Wechselwirkung (Abb. 80).³⁹

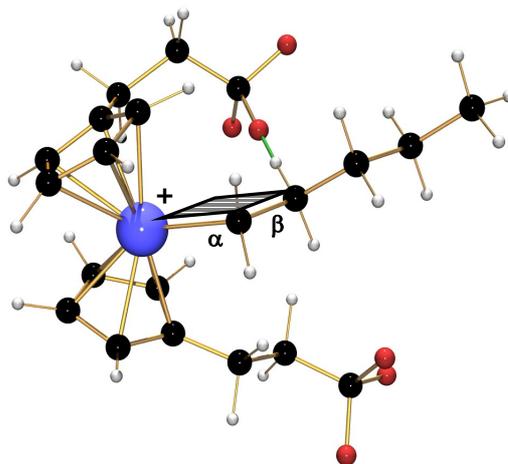


Abb. 80: Räumliche Fixierung der H_{β} -Atome und Destabilisierung einer planaren Konformation infolge von $C-H\cdots F-C$ -Wechselwirkungen.

Gleichermaßen erfolgte durch $C(sp^3)$ -gebundenes Fluor als Wasserstoffbrückenakzeptor eine elektronische Stabilisierung der positiven Partialladung am betreffenden Wasserstoffatom. Beide Effekte resultieren in einer Disfavorisierung der β -Hydrid-Eliminierung als Kettenabbruchreaktion, deren mit der Polymerisationstemperatur ansteigende Rate somit negiert würde.

Einen alternativen Erklärungsansatz bietet die denkbare temporäre Stabilisierung des katalytisch aktiven 14-VE-Zirconocenium-Kations durch intramolekulare Koordination der Trifluormethyl-Gruppen an das Zentralmetall. Dies hätte neben einer erhöhten thermischen Stabilität der aktiven Spezies die Unterdrückung der β -Hydrid-Eliminierung durch Blockierung der freien Koordinationsstelle am Zentralmetall zur Folge (Abb. 81).³⁹

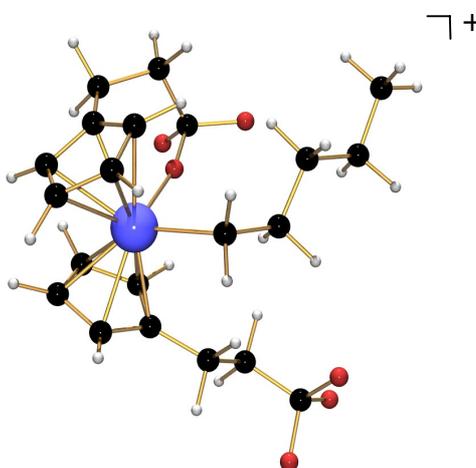


Abb. 81: Unterdrückung des Kettabbruches infolge einer intramolekularen Donorkoordination.

3.3.3. Fazit

Unter Ausnutzung einer Solvens-Abhängigkeit der Produktselektivität gelingt auf dem Wege klassischer C-C-Kupplungsreaktionen die Etablierung von Cyclopentadienyl-Liganden, welche wahlweise einen (**58**) oder zwei (**59**) Trifluorpropyl-Substituenten tragen. Im letzteren Fall wird regioselektiv das für Cyclopentadiene in der Regel unübliche 1,2-Disubstitutionsmuster beobachtet. Durch eine Reaktionsfolge von Metallierung und anschließender Salzmetathese sind die homologen Zirconocendichloride **63** und **64** zugänglich, in denen weder in Lösung noch im Festkörper eine intramolekulare Koordination der Donorseitenketten vorliegt. Diese neuartigen Komplexe weisen eine hohe Inertheit gegenüber Atmosphärlin auf und haben sich als effektive Präkatalysatoren in der MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen erwiesen. Sie zeigen zum einen bemerkenswerte katalytische Aktivitäten, zum anderen eine ungewöhnliche Unabhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung der resultierenden Polymere von der Reaktionstemperatur. Dieser Befund ist möglicherweise auf die Ausbildung attraktiver sekundärer Wechselwirkungen im Sinne von C-H...F-C-Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Alternativ ist eine intramolekulare Koordination der Trifluormethyl-Einheiten an das kationische Zentralmetall der aktiven Spezies denkbar. Der salzmetathetische Austausch der Chloro-Liganden gegen Methyl-Gruppen erlaubt ferner die Synthese der entsprechenden Dimethylzirconocene **65** und **66**. Diese sind als Modellverbindungen zur Quantifizierung obengenannter Wechselwirkungen prädestiniert und können als unmittelbare Vorstufen zur gezielten Darstellung von 14-VE-Alkylzirconocenium-Kationen dienen, der Schlüsselspezies zur Realisierung einer MAO-freien Olefinpolymerisation.

3.4. Experimenteller Teil

3.4.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Inertgas-Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. In den Polymerisationsreaktionen wurde als Reaktionsmedium über Natrium getrocknetes Toluol p.A. eingesetzt. Methylalumoxan wurde von der Witco GmbH (Bergkamen) bezogen, Ethylen-Gas wurde von der BASF-AG (Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt.

Eingesetzte Chemikalien:

Methylithium: 1.6 M Lösung in Diethylether

Methylalumoxan: 10%ige Lösung in Toluol (4.9 % Aluminium, Dichte ~ 0.9 g/mL, mittlere Molmasse der MAO-Oligomere 900-1100 g/mol, 20 mmol Al ~ 12 mL MAO-Lösung)

Instrumentelle Analytik:

Kernresonanzspektroskopie: Als Referenz für die NMR-Messungen dienten die Signale protischer Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel. Sofern nicht explizit aufgeführt erfolgten alle Messungen bei 300 K; die ^{13}C -NMR-Spektren wurden Protonen-breitband-entkoppelt gemessen. Chemische Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Anteile in Produktgemischen wurden durch Integration geeigneter ^1H -NMR-Signale separierter Resonanzen bestimmt.

^1H -NMR: Bruker Avance 600 (600.1 MHz),
Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)
 C_6D_6 δ = 7.16 ppm; CD_2Cl_2 δ = 5.32 ppm;
 CDCl_3 δ = 7.26 ppm; THF- d_8 δ = 1.73, 3.58 ppm.
 $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ als externer Standard.

- ¹³C-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)
C₆D₆ δ = 128.0 ppm; CD₂Cl₂ δ = 53.5 ppm;
CDCl₃ δ = 77.0 ppm; THF-d₈ δ = 25.5, 67.7 ppm.
C₆D₆ als externer Standard.
- ¹⁹F-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (470.63 MHz)
C₆F₆ als externer Standard, δ = -162.9 ppm.
- Massenspektren:** VG Autospec (70 eV EI, 200 μ A Emission). Aufgeführt werden nur charakteristische Fragmente. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung. Die relative Intensität des jeweiligen Signals ist in Klammern angegeben.
- GC/MS:** Shimadzu GC-17A Version 3/MS QP 5050 A mit Kapillarsäule Hewlett Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μ m Filmdicke); Trägergas Helium, Vordruck p = 0.95 bar. Die elektrische Ionisierung (EI) erfolgt mit einer Spannung von 1.5 kV. Temperaturverlauf: 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 17 min isotherm.
- CHN-Analysen:** Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, durchgeführt.
- GPC-Analysen:** Die gelpermeationschromatographischen Analysen der Polymerprodukte wurden von der Basell AG (Ludwigshafen) ausgeführt.

Eingesetzte Geräte:

Polymerisationsapparatur: Büchi-Laborautoklav Cyclone 075 mit automatischem Massendurchfluß- und Druckregler zur Aufrechterhaltung eines konstanten Reaktionsgefäß-Innendruckes bei externer Thermostatisierung.

Ausgangsverbindungen:

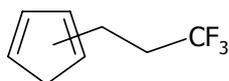
Natrium-Cyclopentadienid wurde nach Literaturvorschriften dargestellt.⁴⁰

Alle anderen eingesetzten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

3.4.2. Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene

3,3,3-Trifluorpropylcyclopentadien (58)

Eine Suspension von Cyclopentadienyl-Natrium (5.00 g, 56.8 mmol) in ⁿPentan (100 mL) wird bei -40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 1,1,1-Trifluor-3-brompropan (9.10 g, 51.4 mmol) in ⁿPentan (30 mL) versetzt. Nach Beendigung der Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 2 h auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ein Farbwechsel von rosa nach beige zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 3 h refluxiert, dann läßt man die Reaktionsmischung auf RT abkühlen. Das Rohprodukt wird gemeinsam mit dem Lösungsmittel bei 0 °C ($p = 1 \times 10^{-2}$ mbar) umkondensiert. Man extrahiert den verbleibenden beigefarbenen Rückstand, der u.a. das Diels-Alder-Dimer von **68** enthält, mit ⁿPentan (100 mL) und wiederholt den Kondensationsvorgang. Die vereinigten Kondensat-Fractionen von **58** in ⁿPentan können direkt in Folgereaktionen eingesetzt werden (4.75 g, 29.3 mmol, 57%). Alternativ entfernt man das Lösungsmittel bei -30 °C unter reduziertem Druck ($p = 27$ mbar). Spuren von restlichem ⁿPentan werden abschließend mittels einer Mikrodestillation bei Normaldruck abgetrennt, so daß man **58** als aliquotes Gemisch zweier Doppelbindungsisomere in Form eines farblosen Öls erhält (363 mg, 2.24 mmol, 4%).



58

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.81, 1.91 (2 × qt, 2 × 2H, ³J_{F,H} = 10.7 Hz, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, CH₂-CH₂-CF₃), 2.27, 2.32 (2 × t, 2 × 2H, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, CH₂-CH₂-CF₃), 2.38, 2.64 (2 × br, 2 × 2H, H_{allyl}), 5.66 (dd, br, 1H, H_{vinyl}), 5.86 (d, br, 1H, H_{vinyl}), 6.12 (t, br, 1H, H_{vinyl}), 6.13 (d, br, 1H, H_{vinyl}), 6.22 (dt, br, 1H, H_{vinyl}), 6.31 (dt, br, 1H, H_{vinyl}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 14.3, 23.0 (CH₂-CH₂-CF₃), 31.9 (C_{allyl}), 33.1, 33.6 (2 × q, ²J_{C,F} = 28.7 Hz, CH₂-CH₂-CF₃), 41.4 (C_{allyl}), 124.7 – 129.2 (m, CF₃), ⁴¹ 126.7 (C_{vinyl}), 127.6 (C_{vinyl}), 131.2 (C_{vinyl}), 132.4 (C_{vinyl}), 134.0 (C_{vinyl}), 134.3 (C_{vinyl}), 143.9, 145.4 (C_q).

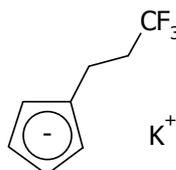
¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -65.8 (2 × t, 2 × 3F, ³J_{F,H} = 11 Hz, CF₃).

MS (EI, Isobutan): *m/z* (%) = 162 (36) [M⁺], 83 (86) [CH₂CF₃⁺], 79 (100) [M⁺ - CH₂CF₃].

Elementaranalyse (%): Ber. für C₈H₉F₃ (162.15): C, 59.26; H, 5.59. Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte aufgrund eines geringen Restgehaltes an ⁿPentan bislang nicht erhalten werden.

Kalium-[(3,3,3-trifluorpropyl)cyclopentadienid] (**61**)

Zu einer Lösung von **58** (363 mg, 2.24 mmol) in THF (25 mL) tropft man über eine Kanüle bei -80 °C eine Suspension von Kaliumhydrid (91.5 mg, 2.28 mmol) in THF (20 mL). Unter langsamer Erwärmung auf RT wird das Reaktionsgemisch 7 h gerührt. Daraufhin entfernt man aus der entstandenen violetten Lösung die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und wäscht das Rohprodukt mit ⁿHexan (3 × 10 mL). Durch abermaliges Entfernen des Solvens und Trocknung des Produktes im Vakuum wird **61** als hellvioletter Feststoff erhalten (380 mg, 1.90 mmol, 85%).



61

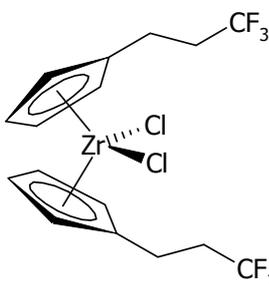
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 2.32 - 2.42$ (qt, 2H, $^3J_{\text{F,H}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.70 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.37 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H3**), 5.38 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H2**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 23.3$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 37.2 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 26.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 103.6 (**C3**), 104.4 (**C2**), 117.1 (**C1**), 128.8 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 277.0$ Hz, **CF₃**).

$^{19}\text{F-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = -64.2$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 12$ Hz, **CF₃**).

1,1'-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)zirconocendichlorid (**63**)

Zirconiumtetrachlorid (209 mg, 0.90 mmol) wird bei -80 °C portionsweise in eine Suspension von **61** (360 mg, 1.80 mmol) in Diethylether (40 mL) eingebracht. Infolge 16stündigen Rührens unter kontinuierlicher Erwärmung auf RT verfärbt sich die Reaktionsmischung von violett nach beige. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man den Rückstand mit Toluol (40 mL), filtriert von den unlöslichen Bestandteilen ab und engt das Filtrat im Vakuum auf 5 mL ein. Nach 24 h Lagerung bei -80 °C wird **63** als hellgelber amorpher Feststoff isoliert (420 mg, 0.87 mmol, 97%). Eine NMR-spektroskopische Analyse (C_6D_6) der Substanz nach mehrtägigem Luftkontakt belegt deren weitgehende Inertheit gegenüber Atmosphärien. Weiterhin liefert die Kristallisation aus C_6D_6 farblose Nadeln des Produktes, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.



63

$^1\text{H-NMR}$ (283 K, 300 K, 323 K; C_6D_6): $\delta = 1.96$ (qt, 4H, $^3J_{\text{F,H}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.73 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.52 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H3**), 5.63 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H2**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.8$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 33.9 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 28.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 111.5 (**C3**), 116.6 (**C2**), $123.5 - 132.5$ (m, CF_3), $^{41} 131.4$ (**C1**).

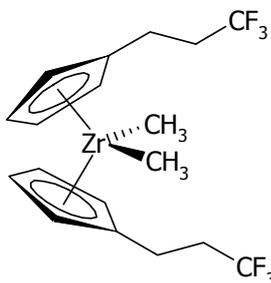
^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -65.3$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz, CF_3).

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 482 (7) [M^+], 399 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$], 142 (29) [$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)^+$], 78 (100) [$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{ZrCl}_2$ (484.42): C, 39.67; H, 3.33. Gef.: C, 39.89; H, 3.32.

1,1'-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)zirconocendimethyl (**65**)

Zu einer hellgelben Lösung von **63** (340 mg, 0.70 mmol) in Toluol / Et_2O (jeweils 10 mL) wird unter Lichtausschluß bei -80 °C langsam Methyllithium (0.875 mL, 1.40 mmol) getropft. Nach 18 h Rühren unter langsamer Erwärmung auf RT erhält man ein trübes orangefarbenes Reaktionsgemisch. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Daraufhin extrahiert man mit n Hexan (40 mL) und filtriert vom anorganischen Salz ab. Das klare farblose Filtrat wird im Vakuum auf 1 mL eingengt und 3 d bei -80 °C gelagert. Hierbei fällt **65** als farbloser Feststoff aus, der isoliert und im Vakuum getrocknet wird (240 mg, 0.54 mmol, 77%).



65

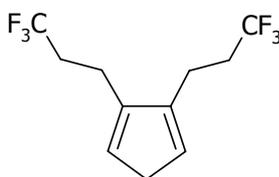
^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.33$ (s, 6H, CH_3), 1.95 (qt, 4H, $^3J_{\text{F,H}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.49 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.32 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H3**), 5.43 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, **H2**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.3$ (CH_3), 22.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 35.5 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 29.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 107.9 (**C3**), 110.8 (**C2**), $123.5 - 128.4$ (m, CF_3),⁴¹ 130.6 (**C1**).

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -65.5$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 10$ Hz, CF_3).

1,2-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)cyclopentadien (59)

Zu einer Suspension von Cyclopentadienyl-Natrium (9.50 g, 107.9 mmol) in THF (150 mL) wird bei -40 °C mittels einer Kanüle eine Lösung von 1,1,1-Trifluor-3-brompropan (17.0 g, 100.0 mmol) in THF (50 mL) gegeben. Nach 18 h Rühren unter allmählicher Erwärmung auf RT erhält man eine hellviolette Lösung über farblosem Feststoff. Die flüchtigen Bestandteile werden bei reduziertem Druck ($p = 17.3$ mbar) entfernt und der Rückstand durch Zugabe von wässriger Ammoniumchlorid-Lösung (3 %, 200 mL) hydrolysiert. Nach Extraktion der resultierenden hellbraunen Lösung mit n -Pentan (3×130 mL) wäscht man die vereinigten organischen Phasen mit H_2O (4×100 mL) und trocknet über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und das verbleibende braune Öl fraktioniert destilliert. Während der mittels GC(MS) analysierte Destillationsrückstand vornehmlich aus dem Diels-Alder-Addukt von **58** besteht, erhält man als Produkt eine farblose Flüssigkeit in einem Siedebereich von $K_p = 75 - 82$ °C (13.3 mbar). Die zweiwöchige Kristallisation bei 4 °C liefert Einkristalle von **59** in Form farbloser Nadeln, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Eine Anreicherung des mikrokristallinen analysenreinen Produktes gelingt durch Sublimation mit Hilfe eines Tieftemperatur-Kühlers (NS 14.5) bei $T = 15 - 20$ °C und $p = 1 \times 10^{-2}$ mbar mit $\text{N}_{2(l)}$ als Kühlmittel (1.14 g, 4.42 mmol, 9%).



59

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.88 - 1.93$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.08 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.49 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, **H4**), 5.54 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, **H3,H5**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 20.3$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 33.2 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 28.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 39.4 (**C4**), 127.2 (**C3,C5**), 130.1 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 310.7$ Hz, **CF₃**), 143.8 (**C1,C2**).

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -65.5$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz, **CF₃**).

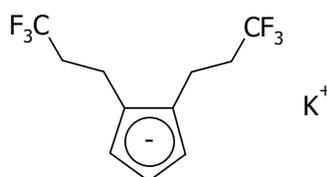
MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 258 (75) [M^+], 175 (61) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$], 161 (32) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$].

GC(MS) (EI, Helium): Retentionszeit / min = 15.6
 m/z (%) = 324 (0.3) [M^+], 241 (0.4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$];
 Retentionszeit / min = 15.7
 m/z (%) = 324 (0.5) [M^+], 241 (0.8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_6$ (258.20): C, 51.17; H, 4.68.
 Gef.: C, 51.14; H, 4.96.

Kalium-[1,2-bis(3,3,3-trifluorpropyl)cyclopentadienid] (**62**)

Eine Suspension von Kaliumhydrid (56.0 mg, 1.39 mmol) in THF (30 mL) wird über eine Kanüle bei -80 °C tropfenweise zu einer Lösung von **59** (0.36 g, 1.39 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter kontinuierlicher Erwärmung auf RT 16 h gerührt, wobei eine klare rosafarbene Lösung entsteht. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht das Rohprodukt mit n Pentan (3×20 mL). Nach erneutem Entfernen des Solvens und Trocknung des Produktes im Vakuum wird **62** als hellrosafarbener Feststoff erhalten (0.26 g, 0.88 mmol, 63%).



62

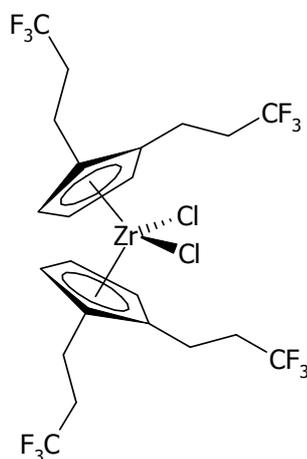
^1H -NMR (THF-d_8): $\delta = 2.30 - 2.38$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.70 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.36 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, **H3,H5**), 5.39 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, **H4**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 21.4$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 37.4 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 25.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 103.1 (**C4**), 103.3 (**C3,C5**), 114.1 (**C1,C2**), 129.0 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 276.6$ Hz, **CF**₃).

^{19}F -NMR (THF- d_8): $\delta = -64.7$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz, **CF**₃).

1,1',2,2'-Tetrakis(3,3,3-trifluorpropyl)zirconocendichlorid (**64**)

Zu einer Suspension von **62** (0.26 g, 0.88 mmol) in Diethylether (25 mL) wird bei -80 °C portionsweise ZrCl_4 (0.10 mg, 0.44 mmol) gegeben. Die braunviolette Reaktionsmischung wird unter langsamem Erwärmen auf RT 16 h gerührt, wobei sie eine gelbe Farbe annimmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man den Rückstand mit Toluol (50 mL), filtriert vom unlöslichen KCl ab und engt das Filtrat im Vakuum auf ein Volumen von 8 mL ein. Nach 3 d Lagerung bei -80 °C wird **64** als hellgelber Feststoff isoliert (0.14 g, 0.21 mmol, 47%). Ferner belegen NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6), daß auch nach mehrtägiger Lagerung der Substanz unter Luftkontakt keine Zersetzung durch Atmosphärien eintritt.



64

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.86 - 1.93$, $1.91 - 1.98$ ($2 \times m$, $2 \times 4\text{H}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), $2.38 - 2.44$, $2.62 - 2.68$ ($2 \times m$, $2 \times 4\text{H}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.29 (t, 2H , $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, **H4**), 5.46 (d, 4H , $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, **H3,H5**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 20.6$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 33.1 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 28.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 106.1 (**C4**), 114.1 (**C3,C5**), 127.1 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 277.0$ Hz, **CF**₃), 129.2 (**C1,C2**).

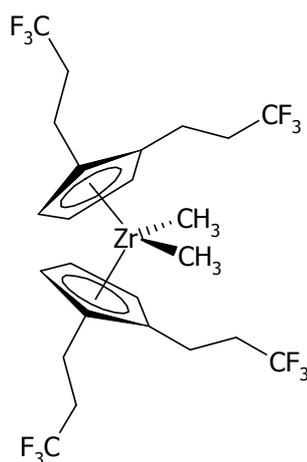
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -65.2$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 11$ Hz, CF_3).

MS (EI, Isobutan): m/z (%) = 674 (33) [M^+], 639 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 417 (52) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$], 174 (32) [$(\text{CH}_2)_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)^+$].

Elementaranalyse (%): Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{ZrCl}_2$ (676.52): C, 39.06; H, 3.28. Gef.: C, 38.90; H, 3.26.

1,1',2,2'-Tetrakis(3,3,3-trifluorpropyl)zirconocendimethyl (66)

Eine hellgelbe Lösung von **64** (50.0 mg, 0.074 mmol) in Toluol / Et_2O (10 mL / 5 mL) wird unter Lichtausschluß bei -80 °C tropfenweise mit Methyllithium (0.10 mL, 0.16 mmol) versetzt. Während 16stündigem Rühren unter kontinuierlicher Erwärmung auf RT beobachtet man zunächst eine Verfärbung der Lösung zu hellorange. Schließlich entsteht ein trübes gelbes Reaktionsgemisch, dessen flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Nach Extraktion mit n Hexan (20 mL) filtriert man vom anorganischen Salz ab und engt das farblose klare Filtrat im Vakuum auf 0.5 mL ein. Durch 18 h Lagerung bei -80 °C fällt **66** als hellgelblicher Feststoff aus, der isoliert und im Vakuum getrocknet wird (38.0 mg, 0.060 mmol, 81%).



66

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.31$ (s, 6H, CH_3), 2.19 – 2.25, 2.26 – 2.37 ($2 \times$ m, $2 \times$ 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 2.51 - 2.56, 2.57 - 2.64 ($2 \times$ m, $2 \times$ 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 5.37 (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H3,H5), 5.72 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.1$ (CH_3), 20.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 35.4 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 30.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), 104.4 (C4), 107.3 (C3,C5), 122.8 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 200.0$ Hz, CF_3), 127.9 (C1,C2).

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -65.3$ (t, $^3J_{\text{F,H}} = 10$ Hz, CF_3).

3.4.3. Polymerisation von Ethylen

Mit Ausnahme der Aufarbeitung erfolgten alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgas-Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon. Die verwendeten Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Alle Polymerisationen wurden in einem Büchi-Laborautoklaven Cyclone 075 bei maximaler Rührgeschwindigkeit mit automatischem Massendurchfluß- und Druckregler durchgeführt, der die Aufrechterhaltung eines konstanten Reaktionsgefäß-Innendruckes gewährleistet. Die Temperierung des Autoklaven erfolgte extern mittels eines Heizbades. Als Reaktionsmedium wurde über Natrium getrocknetes Toluol p.A. benutzt. Ethylengas wurde von der BASF AG (Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt; Methylalumoxan wurde von der Witco GmbH (Bergkamen) als 10%ige Lösung in Toluol bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethylen:

Nach zweistündigem Ausheizen des Autoklaven bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ unter Hochvakuum wird dieser im Argon-Gegenstrom mit dem Lösungsmittel Toluol (18 mL) und einem Teil der MAO-Lösung (4 mL) befüllt. Nachdem der Autoklaveninhalt auf Reaktionsbedingungen temperiert wurde, wird die über 10 min voraktivierte Katalysatorlösung (siehe jeweilige Versuchsvorschrift) im Argon-Gegenstrom in den Autoklaven eingebracht. In der Folge werden 4.004 bar Ethylen aufgepreßt; dieser Druck wird über den gesamten Polymerisationszeitraum konstant gehalten. Das Gesamtvolumen beträgt während der Polymerisation 40 mL. Nach Ablauf der Reaktionsdauer erfolgt der Abbruch durch Zugabe von 5 mL Isopropanol.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte:

Die polymerhaltige Suspension wird in ein Gemisch aus Ethanol (100 mL), Wasser (100 mL) und konz. HCl-Lösung (25 mL) gegeben und 16 h bei RT gerührt. Nach Filtration wird das Polymer mehrfach mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Katalysatorsystem: **64/MAO**

Voraktivierung:	64 (13.53 mg, 2×10^{-5} mol), MAO (8.00 mL, 13.3 mmol Al), Toluol (10 mL)
Autoklaveninhalt:	Toluol (18 mL), MAO (4.00 mL, 6.7 mmol Al)
Molenverhältnis Ti/Al:	1:1000
Polymerisationstemperatur:	T = 323 K
Monomerdruck:	p = 4.004 bar Ethylen
Polymerisationsdauer:	t = 1 h
Ausbeute an Polymer:	17.59 g PE
Aktivität des Katalysators:	219.7 kg (PE)/[mol (Zr)·h·bar]
Polymerparameter:	$M_w = 100911$, $M_n = 12034$, PD = 8.39

Katalysatorsystem: **63/MAO**

Voraktivierung:	63 (9.69 mg, 2×10^{-5} mol), MAO (8.00 mL, 13.3 mmol Al), Toluol (10 mL)
Autoklaveninhalt:	Toluol (18 mL), MAO (4.00 mL, 6.7 mmol Al)
Molenverhältnis Ti/Al:	1:1000
Polymerisationstemperatur:	T = 293 K
Monomerdruck:	p = 4.004 bar Ethylen
Polymerisationsdauer:	t = 1 h
Ausbeute an Polymer:	30.76 g PE
Aktivität des Katalysators:	384.1 kg (PE)/[mol (Zr)·h·bar]
Polymerparameter:	$M_w = 32895$, $M_n = 6776$, PD = 4.85

Katalysatorsystem: 63/MAO

Voraktivierung:	63 (9.69 mg, 2×10^{-5} mol), MAO (8.00 mL, 13.3 mmol Al), Toluol (10 mL)
Autoklaveninhalt:	Toluol (18 mL), MAO (4.00 mL, 6.7 mmol Al)
Molenverhältnis Ti/Al:	1:1000
Polymerisationstemperatur:	T = 323 K
Monomerdruck:	p = 4.004 bar Ethylen
Polymerisationsdauer:	t = 1 h
Ausbeute an Polymer:	36.53 g PE
Aktivität des Katalysators:	456.2 kg (PE)/[mol (Zr)·h·bar]
Polymerparameter:	$M_w = 34067$, $M_n = 6697$, PD = 5.09

Katalysatorsystem: 63/MAO

Voraktivierung:	63 (9.69 mg, 2×10^{-5} mol), MAO (8.00 mL, 13.3 mmol Al), Toluol (10 mL)
Autoklaveninhalt:	Toluol (18 mL), MAO (4.00 mL, 6.7 mmol Al)
Molenverhältnis Ti/Al:	1:1000
Polymerisationstemperatur:	T = 363 K
Monomerdruck:	p = 4.004 bar Ethylen
Polymerisationsdauer:	t = 1 h
Ausbeute an Polymer:	35.69 g PE
Aktivität des Katalysators:	445.7 kg (PE)/[mol (Zr)·h·bar]
Polymerparameter:	$M_w = 23337$, $M_n = 6895$, PD = 3.38

3.5. Literatur & Anmerkungen

Titelbild: Molekülstruktur von **63** im Festkörper.

- [1] (a) M. Balsam, C. Lach, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, *3*, 338.
(b) W. Kaminsky, *Spektrum der Wissenschaft – Digest: Moderne Chemie II* **2000**, 55.
(c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
(d) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- [2] (a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116 und dort zitierte Literatur.
(b) C.A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *6*, 325.
(c) C.A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *3*, 133.
(d) B. Rhodes, J.C.W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 1931.
(e) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842.
(f) W.E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345 und dort zitierte Literatur.
(g) J.B. Lambert, S. Zhan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383.
(h) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074.
(i) S.H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927 und dort zitierte Literatur.
(j) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206.
(k) M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
(l) R. Taube, S. Wache, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 431.
(m) M. D. Noiret, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2216 und dort zitierte Literatur.
(n) K. Shelley, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117.
(o) J. Reedijk, *Comm. Inorg. Chem.* **1982**, *1*, 379.
- [3] (a) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527.
(b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495.
(c) P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 179.

- [4] C. Müller, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000** und dort zitierte Literatur.
- [5] (a) L.V. Dinh, J. Gladysz, *Chem. Commun.* **2004**, 998.
(b) R.P. Hughes, H.A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 286.
(c) P.G. Gassman, J.W. Mickelson, J.R. Sowa Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6942.
- [6] (a) F. Hannig, R. Fröhlich, K. Bergander, G. Erker, J.L. Petersen, *Organometallics* **2004**, *23*, 4495.
(b) G. Erker, *Chem. Commun.* **2003**, 1469.
(c) P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V.V. Burlakov, V.B. Shur, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1455.
(d) M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820.
(e) J. Karl, M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643.
(f) H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3363.
(g) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165.
(h) B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919.
(i) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755.
(j) H. Memmler, K. Walsh, L.H. Gade, J.W. Lauber, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4062.
(k) J.L. Kiplinger, T.G. Richmond, C.E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
(l) R.J. Kulawiec, R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89.
- [7] S.C.F. Kui, N. Zhu, M.C.W. Chan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1666.
- [8] (a) J. Borr, Jr. in *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
(b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545.
(c) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
(d) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 426.

- [9] (a) G. Natta, P. Pino, M. Mazzanti, V. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 2975.
(b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- [10] (a) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
(b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
(c) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255 und dort zitierte Literatur.
(d) G. Fink, R. Mühlhaupt, H.H. Brintzinger in *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
(e) M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
(f) P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1 und dort zitierte Literatur.
(g) R. Mühlhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1341 und dort zitierte Literatur.
- [11] Merkliche Abweichungen von $PD \approx 2$ treten u.a. dann auf, wenn aufgrund von Konformationsänderungen mehrere aktive Katalysatorzentren vorliegen. Diese können die Bildung unterschiedlicher Polyolefine katalysieren. Die Überlagerung enger Verteilungen ergibt daraufhin in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung mit einer oder mehreren 'Schultern'.
- [12] (a) A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542.
(b) R. Leino, H.J.G. Luttikhedde, P. Lehmus, C.-E. Wilén, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J.V. Seppälä, J.H. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 65.
(c) D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, W. Xu, D.G. Harrison, *Organometallics* **1998**, *18*, 1116.
(d) C. Janiak, K.C.H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517.
(e) G.H. Llinas, R.O. Day, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Organometallics* **1993**, *12*, 1283 und dort zitierte Literatur.

(f) Die Variable C in der Abszissenbezeichnung beschreibt die Integrale Verteilung $C(M_i)$. Sie ergibt sich durch Addition der Hälfte des Massenbruches w_i der i -ten Fraktion zur Summe der Massenbrüche w_j aller vorhergehenden Fraktionen j , so daß gilt:

$$C(M_i) = (w_i/2) + \sum_{j=1}^{i-1} w_j$$

Für weiterführende Informationen siehe:

J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymeren*, VCH, Weinheim, **1976**.

- [13] D. Breslow, N.R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [14] (a) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
(b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [15] C. Janiak in *Metallocenes*, Vol. 2, Hrsg.: A. Togni, R.L. Halterman, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [16] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347.
- [17] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- [18] W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109.
- [19] A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910.
- [20] (a) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
(b) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406.
- [21] (a) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842.
(b) L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T.J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135.

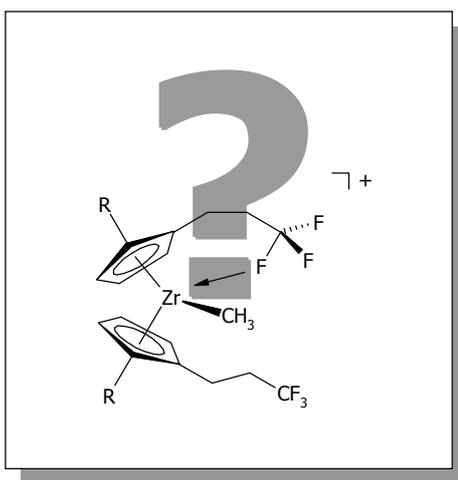
- [22] A.R. Siedle, R.A. Newmark, W.M. Lamanna, J.C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491.
- [23] N. Kleigreve, T. Brackemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2001**, *20*, 1952.
- [24] M. Hill, G. Kehr, G. Erker, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2004**, 1020.
- [25] (a) M. Belay, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*(1-2), C21.
(b) F.T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *12*(5), 259.
- [26] G.M. Benedikt, B.L. Goodall, S. Iyer, L.H. McIntosh III, R. Mimna, L.F. Rhodes, C.S. Day, V.W. Day, *Organometallics* **2001**, *20*, 2565.
- [27] (a) L. Pauling in *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
(b) G.C. Pimentel, A.L. McClellan in *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, CA, **1960**.
- [28] (a) G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
(b) G.R. Desiraju, T. Steiner in *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, IUCR Monographs on Crystallography, Vol. 9*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
(c) G.A. Jeffrey, W. Saenger in *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [29] (a) B.E. Smart in *Characteristics of C-F Systems in Organofluorine Chemistry: Principals and Commercial Applications*, Hrsg. R.E. Banks, Plenum Press, New York, **1994**.
(b) D.A. Dixon, B.E. Smart in *Selective Fluorination in Organic and Bioorganic Chemistry*, ACS Symposium Series 456, Hrsg. J.T. Welch, Washington D.C. **1991**.

- (c) D.A. Dixon, B.E. Smart, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1602.
- [30] (a) J. Parsch, J.W. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5664.
(b) W. Caminati, S. Melandri, P. Moreschini, P.G. Favero, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3105.
(c) J.D. Dunitz, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 89.
(d) J.A.K. Howard, V.J. Hoy, D. O'Hagan, G.T. Smith, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12613.
(e) D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2003**, 4106.
- [31] I. Hyla-Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3411.
- [32] M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396.
- [33] Die in Tab. 2 verwendeten Bezeichnungen C(1) und C(2) bzw. C(4) und C(5) resultieren aus den Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse. Die betreffenden Kerne werden im Rahmen dieser Arbeit ansonsten IUPAC-konform bezeichnet.
- [34] (a) R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 51.
(b) R. Jungst, D. Sekutowski, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
(c) A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622.
(d) T.C. McKenzie, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457.
- [35] Die in Tab. 3 verwendeten Atombezeichnungen resultieren aus den Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse. Die betreffenden Kerne werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit IUPAC-konform bezeichnet.

- [36] C. Quian, J. Guo, C. Yi, J. Sun, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3441.
- [37] (a) L. Zhu, N.M. Kostić, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 395.
(b) P. Hoffmann, P. Stauffert, N.E. Schore, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2153.
(c) J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw, K.G. Coulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7244.
(d) J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella, K.G. Coulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3009.
(e) J.A. Marsella, K.G. Moloy, K.G. Coulton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 389.
- [38] C. Müller, D. Lilge, M.O. Kristen, P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 800.
- [39] Die geometrieoptimierten Kugel-Stab-Modelle in Abb. 87 und Abb. 88 wurden mit Hilfe des Programmes HyperChem™ 7.51 for Windows, Evaluation Copy, © 2002 Hypercube, Inc., generiert.
- [40] T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877.
- [41] Die intensitätsschwachen ¹³C-NMR-Resonanzen der terminalen Trifluormethyl-Gruppen von **58**, **63** und **65** sind aufgrund einer Überlagerung mit dem Signal der protischen Verunreinigungen des Lösungsmittels (C₆D₆) nicht exakt aufschlüsselbar und werden daher als Multiplett angegeben.

Kapitel 4

Zusammenfassung & Perspektiven



Die vorliegende Dissertation hat Untersuchungen zur Synthese, zum Bildungsmechanismus sowie zu den strukturellen und katalytischen Eigenschaften verschiedener Typen von donorfunktionalisierten Gruppe-4-Metallocenen zum Inhalt. So werden in **Kapitel 1** maßgeschneiderte Ligandsysteme auf Indenyl-Basis vorgestellt. Weiterhin wird die Bildungsweise der abgeleiteten chiralen *ansa*-Zirconocene im Detail illustriert, welche den Weg zur isospezifischen Polymerisation von α -Olefinen mit für Dialkylaminoethyl-substituierte Systeme typischen Prozeßoptionen eröffnen können. Das **zweite Kapitel** beschäftigt sich systematisch mit dem Verhalten etablierter Dialkylaminoethyl-funktionalisierter *bent*-Sandwich-Komplexe der Elemente Titan und Zirconium in reduktiven und hydrolytischen Reaktionsführungen. Zur Herausstellung des Einflusses der Donor-Funktionalitäten werden vergleichend die bezüglich ihrer Hydrolysechemie nur fragmentarisch erschlossenen Grundkörper Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid untersucht. **Kapitel 3** vollzieht den Übergang zur neuartigen Verbindungsklasse partiell fluorierte Liganden tragender Metallocen-Präkatalysatoren. Besonderes Augenmerk gilt hier dem Koordinationsverhalten der Trifluorpropyl-Seitenketten sowie deren Auswirkungen auf die katalytische Aktivität und die Molekulargewichtsverteilung in der MAO-aktivierten Polymerisation von Ethylen.

4.1. Dialkylaminoethyl-funktionalisierte Indene – Potentielle Vorstufen chiraler *ansa*-Metallocene

Ausgehend von den aus ihren Hydrochloriden freigesetzten 1-Chloro-2-*N,N*-dialkylaminoethanen liefern regioselektive C-C-Kupplungsreaktionen mit Indenyl-Natrium im polaren Medium die an dieser Stelle erstmalig umfassend charakterisierten 3-(2-(*N,N*-Dialkylamino)ethyl)indene **29** - **31**. Durch eine Reaktionsfolge von Metallierung und anschließender Salz-Metathese mit Me_2SiCl_2 sind aus diesen regioselektiv die gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabilen 1,3-Bis(indenyl)dimethylsilane **35**, **36** und **37** zugänglich (Abb. 82).

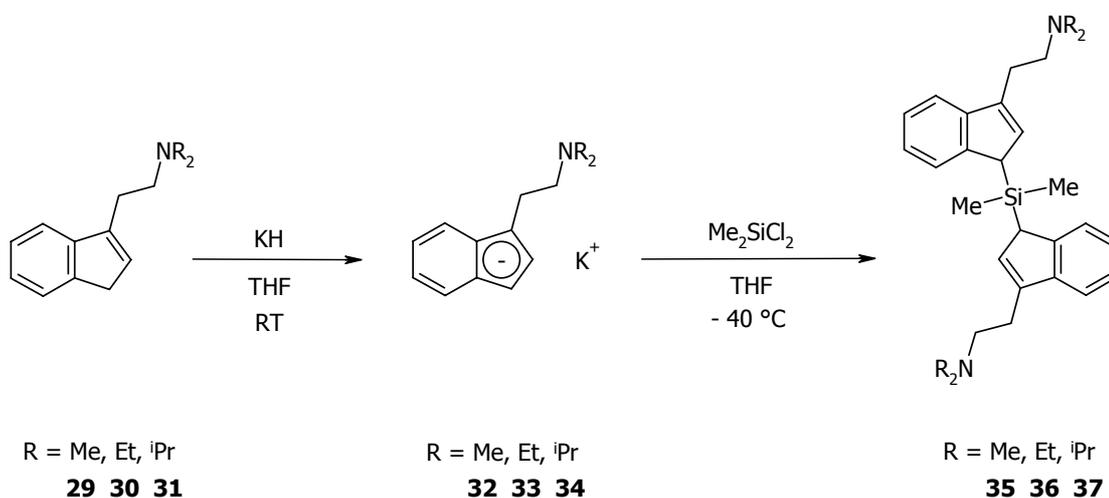


Abb. 82: Synthese der Silicium-verbrückten Dialkylaminoethyl-funktionalisierten Indene **35** - **37**.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, daß diese neuartigen chiralen Liganden jeweils als Gemisch dreier Stereoisomere im erwartungsgemäßen *rac/meso*-Verhältnis von 50:50 anfallen. Am Beispiel des (*R,R*)-Enantiomers von **35** ist es darüber hinaus erstmalig gelungen, einen Vertreter der Verbindungsklasse Dimethylsilyl-verbrückter Bisindene röntgenkristallographisch zu charakterisieren.

Während die Darstellung abgeleiteter *ansa*-Metallocendichloride mit $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ via Metallierung und darauffolgender Salzmetathese mit dem jeweiligen Metall(IV)chlorid nicht zu den Zielverbindungen führt, haben weiterführende Experimente anhand des Diethylaminoethyl-funktionalisierten Derivats **36** die Amin-Eliminierung als geeigneten Reaktionsweg zur exemplarischen Synthese neuartiger Zirconium-Komplexe ausgewiesen.

So wird unter den in Abbildung 83 geschilderten Bedingungen die Bildung der Halbsandwich-Komplexe **41** (60%) sowie der *ansa*-Zirconocene *rac*-**42** (32%) und *meso*-**42** (8 %) in Form eines hochgradig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Öls beobachtet.

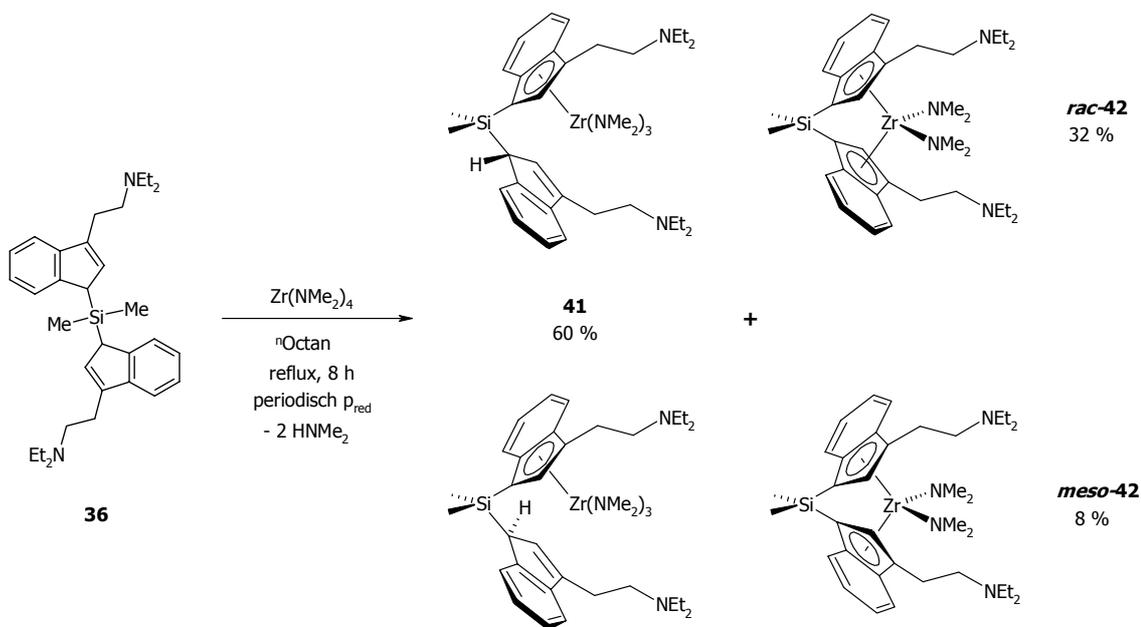


Abb. 83: *Ansa-Metallocensynthese via Amin-Eliminierungsreaktion von $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ mit **36**.*

Es zeigt sich, daß die Wahl der Reaktionsparameter entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung im sich ausbildenden Aminolyse-Gleichgewicht (Abb. 84) hat. Die Bildung der diastereomeren *ansa*-Metallocene *rac*-**42** und *meso*-**42** ist in Anwesenheit von Dimethylamin reversibel, da sich die Zr-Indenyl- π -Bindung labil gegenüber einer Aminolyse verhält. Auf diese Weise sind beide Sandwich-Komplexe über die Zwischenstufen **41** ineinander überführbar. Daher hat sich insbesondere der Entzug des gasförmigen Nebenproduktes HNMe_2 aus dem Reaktionsgleichgewicht als essentiell für die Entstehung von *rac*-**42** und *meso*-**42** erwiesen. Das hinsichtlich einer isospezifischen Polymerisation von α -Olefinen gewünschte Racemat stellt mit einem Diastereomeren-Verhältnis von 80:20 das unter thermodynamischen Bedingungen favorisierte Produkt dar.

Eine entsprechende Komplexbildung mit dem Element Titan wird unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen aus sterischen Gründen nicht beobachtet.

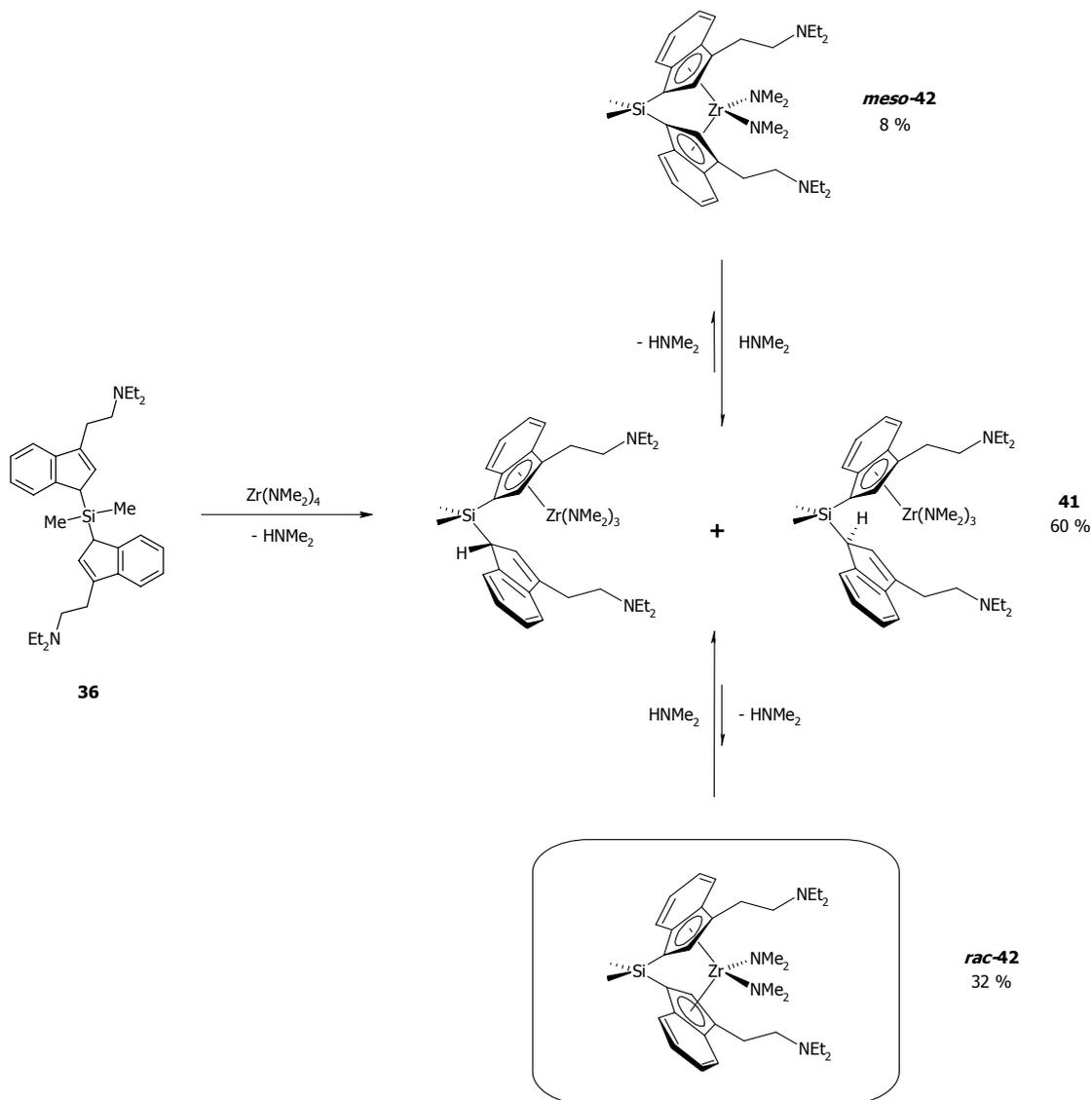


Abb. 84: Aminolyse-Gleichgewicht der Reaktion von **36** mit $Zr(NMe_2)_4$.

Neben der offenkundigen Relevanz der neuartigen Ligandsysteme **35** - **37** für die Synthese von Präkatalysatoren zur Homopolymerisation von α -Olefinen erscheint auch deren Verwendung als Vorstufen für Komplexe mit den größeren Metallen des f-Blocks aussichtsreich. Speziell deren Indenyl-basierte *ansa*-Metallocene haben sich in aktuellen Arbeiten gegenüber bewährten Nicht-Metallocen-Systemen durch überragende Aktivitäten in der katalytischen Hydroaminierung von Aminoalkanen ausgezeichnet. Ferner sind in diesem Zusammenhang interessante Effekte zu erwarten, die auf Wechselwirkungen der Donor-Funktionalitäten mit den polaren Amin-Substraten beruhen könnten.

4.2. Reduktionschemie und Hydrolyseverhalten von Gruppe-4-Metalloendichloriden

Unter Einsatz diverser Reduktionsmittel mit graduell abgestufter Reaktivität dienen die Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Metalloendichloride **1** und **2** als Ausgangsverbindungen für Versuche zur Synthese von Gruppe-4-Metallocenen mit niedervalentem Zentralmetall. Es wird deutlich, daß die direkte Umsetzung des Zirconocendichlorids **2** mit Alkali- respektive Erdalkalimetallen unabhängig von der Menge an eingesetztem Reduktionsmittel sowie von der Polarität des gewählten Reaktionsmediums lediglich zur Freisetzung von [2-(*N,N*-Dimethylamino)-ethyl]cyclopentadien unter Entstehung weiterer Zersetzungsprodukte führt. Die naheliegende Verwendung milderer Reduktionsmittel wie Magnesiumhydrid, Natrium-Naphthalinid oder Natrium-Anthracenid liefert einen analogen Befund. Werden aufgrund der zu erwartenden höheren Stabilität von Titanocenen mit Zentralmetallen in niedrigen Oxidationsstufen Versuche zur Reduktion des homologen Titanocens **1** mit elementarem Magnesium unter Ultraschalleinwirkung unternommen, beobachtet man sowohl bei stöchiometrischer Reaktionsführung als auch mit einem Überschuß an Reduktionsmittel ebenfalls die Zersetzung der Ausgangsverbindung.

Als alternative Synthesestrategie wurde daher die reduktive Carbonylierung gewählt. Sie bietet unter allgemein milden Reaktionsbedingungen die Option einer zusätzlichen Stabilisierung des elektronenreichen Metall(II)-Zentrums durch den σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden Kohlenmonoxid. So liefert die Umsetzung von **1** mit einem Überschuß an Magnesiumamalgam unter CO-Atmosphäre das Titanocendicarbonyl **48** (Abb. 85).

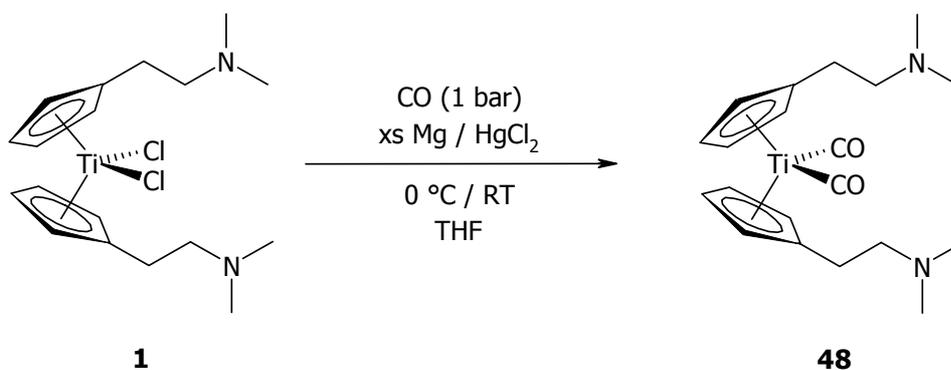


Abb. 85: Darstellung des donorfunktionalisierten Titanocendicarbonyls **48** durch reduktive Carbonylierung.

Dieses fällt als diamagnetischer Feststoff an, der, wie die ^1H -NMR-Spektroskopie belegt, in Lösung erwartungsgemäß keine intramolekulare Koordination der Dimethylaminoethyl-Funktionalitäten an das niedervalente Zentralmetall erfährt.

Im Hinblick auf eine denkbare koordinative Wechselwirkung dieser Art wurden Versuche zur thermischen und photochemischen Decarbonylierung von **48** unternommen. Während im Falle thermischer Reaktionsführung die Zersetzung des Titanocendicarbonyls unter Bildung nicht näher identifizierbarer Produkte beobachtet wird, deuten die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der klaren, intensiv grünen Reaktionslösung der photochemischen Umsetzung auf die Entstehung eines diamagnetischen Produktes **49** unter Verlust der Carbonyl-Liganden hin. Auch diese hypothetische, koordinativ hochgradig ungesättigte Spezies zeigt keinerlei spektroskopische Indizien einer Koordination der Dimethylaminoethyl-Gruppen an das Titan(II)-Zentrum.

Somit kann zusammenfassend konstatiert werden, daß eine Stabilisierung der als reaktive Zwischenstufen in zahlreichen industriell relevanten Prozessen auftretenden niedervalenten Gruppe-4-Metallocen-Spezies im Sinne einer intramolekularen Koordination von Dimethylaminoethyl-Einheiten nicht gelingt. Für zukünftige Versuche zur koordinativen Absättigung bei gleichzeitiger Kompensation der erhöhten Elektronendichte im d^2 -System scheinen in Analogie zum Kohlenmonoxid-Liganden eher Cyclopentadienyl-Seitenketten mit ausgeprägtem π -Akzeptor-Charakter geeignet wie adäquat substituierte Phosphane, Thiole oder Olefine (Abb. 86), nicht jedoch der mit reinen σ -Donor-Eigenschaften versehene Dimethylaminoethyl-Substituent.

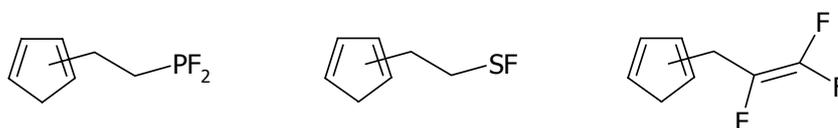


Abb. 86: Potentiell zur intramolekularen Stabilisierung niedervalenter Gruppe-4-Metallocene geeignete Cyclopentadiene.

Als ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit werden die Stabilitäten der industriell hochrelevanten Grundkörper Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid gegenüber hydrolytischer Zersetzung unter *in vitro* Bedingungen systematisch quantifiziert.

^1H -NMR-spektroskopische Analysen belegen, daß sich **43** und **44** im sauren Medium in guter Näherung hydrolyseinert verhalten. Vergleichbares läßt sich für die sauer reagierenden Metallocendichloride unter pH-neutralen Bedingungen formulieren, da in diesem Falle die frei werdende HCl zur Verringerung der OH^- -Konzentration und somit zur Senkung des pH-Wertes führt. Die quantitative Hydrolyse von Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid tritt lediglich im basischen Milieu ein. Allgemein erweist sich der Titan-Komplex in neutraler bis basischer Lösung gegenüber dem Zirconium-Derivat als hydrolysestabiler. Als Reinsubstanz sind jedoch beide vielseitig einsetzbaren metallorganischen Komplexe nahezu unbegrenzt an Luft lagerbar.

4.3. Trifluorpropyl-substituierte Zirconocene

Durch Ausnutzung einer Solvens-Abhängigkeit der Produktselektivität gelingt auf dem Wege klassischer C-C-Kupplungsreaktionen von Natrium-Cyclopentadienid mit 1,1,1-Trifluor-3-brompropan die Etablierung neuartiger Cyclopentadienyl-Liganden, die wahlweise einen oder zwei Trifluorpropyl-Substituenten tragen. Während im unpolaren Reaktionsmedium die ausschließliche Bildung des Monosubstitutionsproduktes **58** erfolgt, führt die analoge stöchiometrische Umsetzung in THF unter Freisetzung eines halben Äquivalents Cyclopentadien vornehmlich zur regioselektiven Entstehung des 1,2-Disubstitutionsproduktes **59** (Abb. 87).

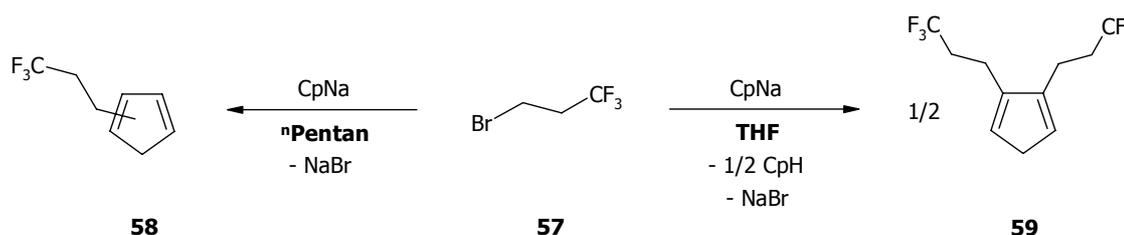


Abb. 87: Solvens-abhängige Synthesen der 3,3,3-Trifluorpropyl-substituierten Cyclopentadiene **58** und **59**.

Die Bildung von **59** im polarem Medium ist mechanistisch auf eine Reaktionssequenz zurückzuführen, die als Schlüsselschritt eine Ummetallierung beinhaltet. Die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **59** im Festkörper bestätigt das Auftreten des für Cyclopentadiene in der Regel unüblichen 1,2-Disubstitutionsmusters, worin sich der gewünschte minimierte sterische Anspruch der potentiellen Donor-Funktionalität dokumentiert.

Durch eine Reaktionsfolge von Metallierung und anschließender Salzmetathese mit Zirconium(IV)chlorid sind sowohl die isolierbaren Kalium-Salze **61** und **62** als auch die homologen Zirconocendichloride **63** bzw. **64** zugänglich (Abb. 88).

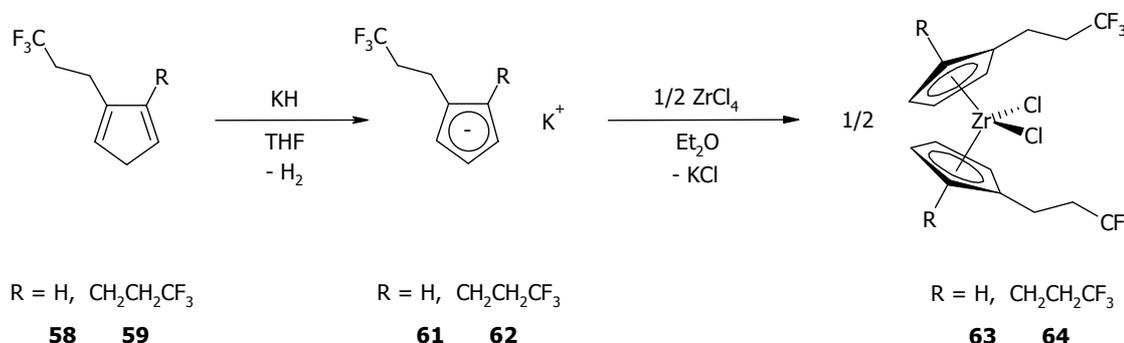


Abb. 88: Synthese der neuartigen Zirconocendichloride **63** und **64**.

Im Gegensatz zu herkömmlichen donorfunktionalisierten Zirconocendichloriden zeichnen sich diese neuen Präkatalysatoren durch eine ausgeprägte Inertheit gegenüber Atmosphärien aus. Hierfür zeichnet die insbesondere im Vergleich zu Amino-Seitenketten minimierte Brønsted-Basizität der Trifluorpropyl-Gruppe verantwortlich, die weder eine basenkatalysierte Hydrolyse unterstützt noch den intramolekularen Entzug der dabei entstehenden HCl aus dem Hydrolysegleichgewicht erlaubt. Eine intra- oder intermolekulare Koordination der Donor-Seitenketten an das Zentralmetall der formalen 16-VE-Komplexe **63** bzw. **64** kann in Lösung auf Basis der ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie eindeutig ausgeschlossen werden. Ein analoger Befund ergibt sich anhand der Molekülstruktur von **63** für das Koordinationsverhalten im Festkörper (Abb. 89).

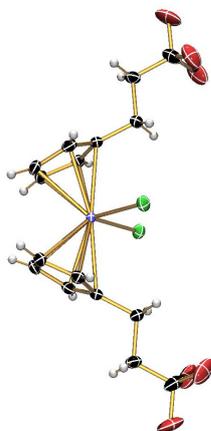


Abb. 89: Molekülstruktur von **63** im Festkörper, (ORTEP-Diagramm, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß im Falle der neutralen Zirconocendichloride die sterisch wenig anspruchsvolle Trifluorpropyl-Gruppe keine Tendenz zur Koordination an das Zentralmetall aufweist. Des weiteren werden keine Fluor-Kontakte im Sinne intra- respektive intermolekularer C-H...F-C-Wechselwirkungen beobachtet.

Die neuartigen Zirconocendichloride **63** und **64** haben sich in Kombination mit MAO als hocheffektive Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen erwiesen. So zeigt insbesondere das sterisch nur minimal belastete System **63/MAO** ausgesprochen hohe katalytische Aktivitäten, die selbige konventioneller donorfunktionalisierter Zirconocene wie **2** um nahezu drei Größenordnungen übertreffen. Betrachtet man mittels der GPC die Molekulargewichtsverteilungen der aus dem System **63/MAO** bei variierenden Polymerisationstemperaturen resultierenden Polyethylene, so sind letztere ausnahmslos in den niedermolekularen Bereich einzuordnen (Abb. 90).

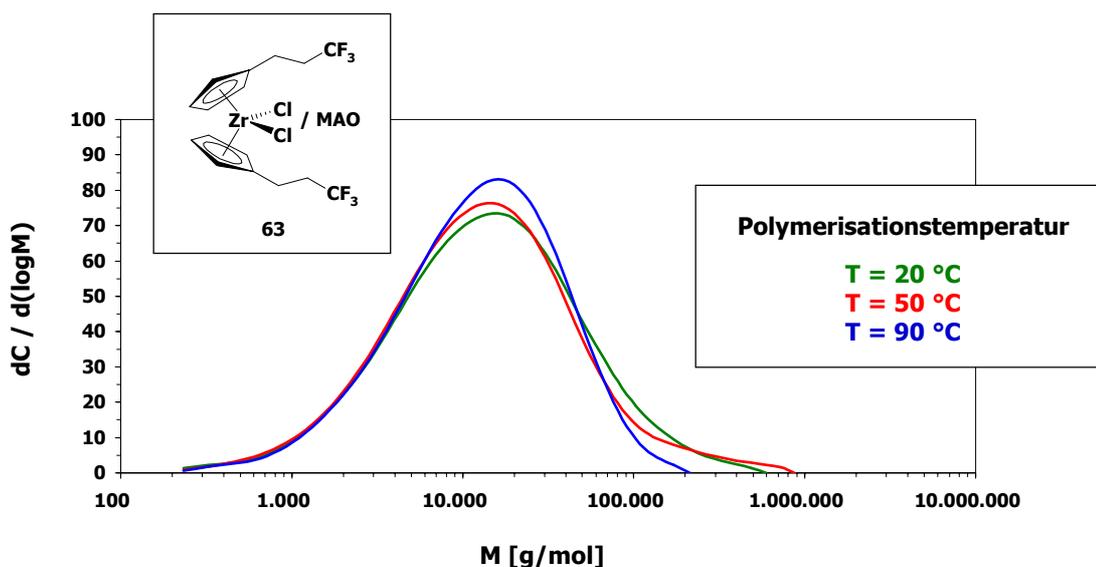


Abb. 90: Molekulargewichtsverteilungen aus temperaturabhängigen Polymerisationen mit **63/MAO**.

Der bemerkenswerteste Befund im Rahmen der durchgeführten Polymeranalytik liegt jedoch in der offensichtlichen Unabhängigkeit der mittleren Molekulargewichte von der Reaktionstemperatur. Entgegen einer allgemeinen Tendenz, wonach bei höheren Temperaturen insbesondere die β -Hydrid-Eliminierung gegenüber der Kettenpropagation an Bedeutung gewinnt, wird keine signifikante Abnahme der mittleren Kettenlängen beobachtet.

Dies ist als ein phänomenologisches Indiz für die Ausbildung attraktiver sekundärer Wechselwirkungen zwischen der wachsenden Polyethylenkette und den Seitenketten-Funktionalitäten interpretierbar, die eine Unterdrückung der β -Hydrid-Eliminierung zur Folge haben sollte.

Zur zukünftigen Quantifizierung derartiger Wechselwirkungen mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Methoden sind entsprechende Dialkylzirconocen-Komplexe als Modellverbindungen prädestiniert. Deren Prototypen in Form der Dimethylzirconocene **65** und **66** sind durch salzmetathetischen Austausch der Chloro-Substituenten mit Methyllithium zugänglich (Abb. 91). Perspektivisch können diese hochgradig hydrolyseempfindlichen Verbindungen als direkte Synthone zur gezielten Darstellung entsprechender Methylzirconocenium-Kationen fungieren, der Schlüsselspezies zur Realisierung einer MAO-freien Olefinpolymerisation.

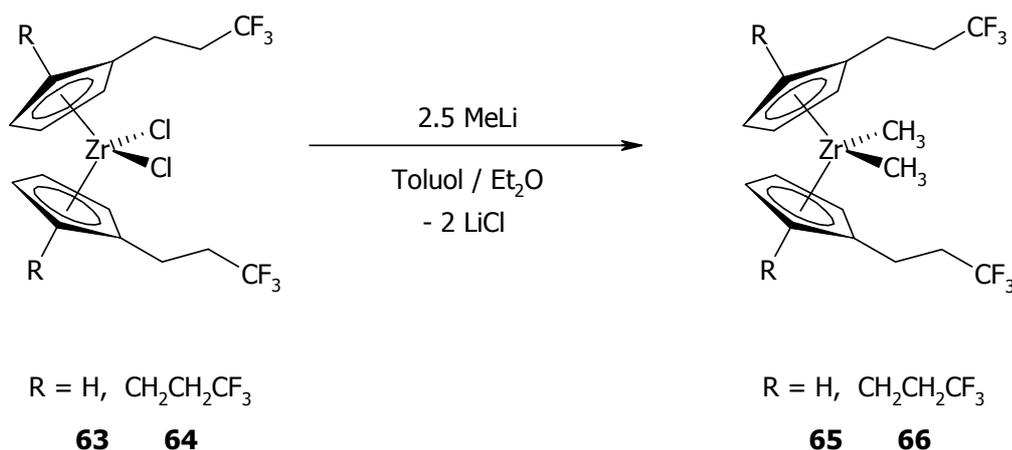


Abb. 91: Synthese der Dimethylzirconocene **65** und **66**.

Die Generierung dieser elektronisch wie koordinativ ungesättigten 14-VE-Spezies erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der Dialkyl-Komplexe mit den abgeleiteten Säuren nicht-nucleophiler, schwach koordinierender Anionen. Von besonderem Interesse wird in diesem Zusammenhang die Fragestellung sein, inwieweit der Trifluorpropyl-Substituent befähigt ist, eine intramolekulare koordinative Wechselwirkung zur Stabilisierung des kationischen Zirconium-Zentralmetalls einzugehen (Abb. 92).

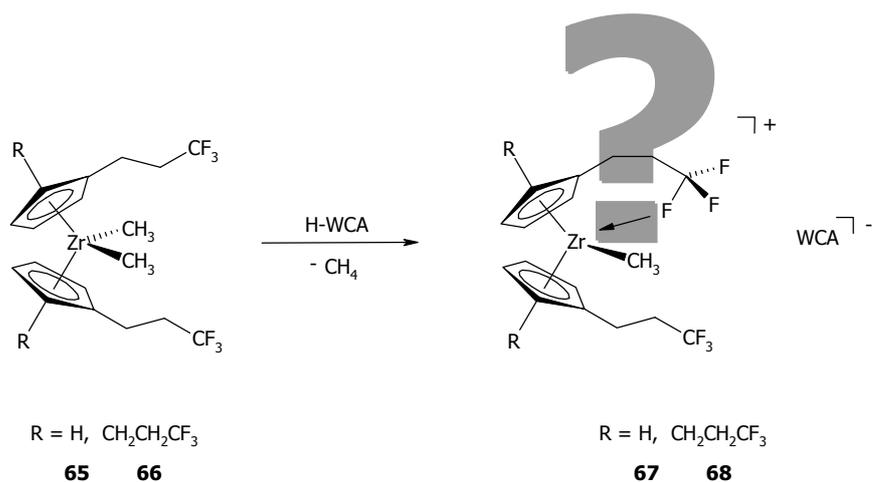


Abb. 92: Synthesestrategie für potentiell hemilabil stabilisierte Zirconocenium-Kationen.

Die Grundvoraussetzung für katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation läge in der anvisierten Hemilabilität einer derartigen Koordinationssituation, da eine reversible Verdrängung der Trifluorpropyl-Funktionalität durch Olefin-Monomere gelingen muß. Weiterhin erscheint es aufgrund der mehrfachen Donorsubstitution der hypothetischen Zirconocenium-Kationen **67** und **68** wahrscheinlich, daß gleichzeitig die im Falle des Systems **63/MAO** beobachtete außergewöhnliche Temperaturunabhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung auch in der MAO-freien Polymerisation evident sein wird.

Anhang

A.1. Kristallstrukturdaten von (R,R)-[Bis(3,3'-(2-(*N,N*-dimethylamino)-ethyl)indenyl)]dimethylsilan ((R,R)-35)

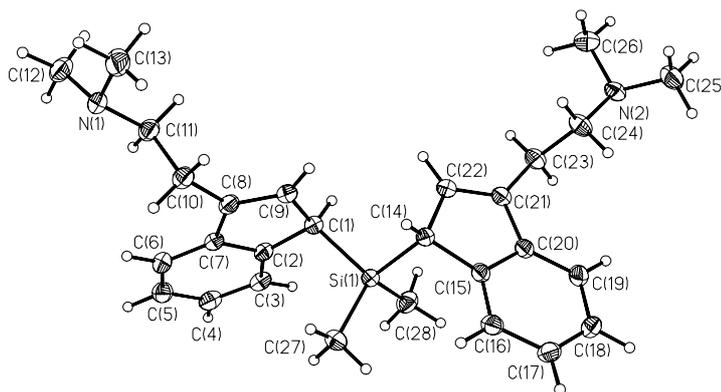


Table A.1.1.

Crystal data and structure refinement for (R,R)-35

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₈ N ₂ Si
Formula weight	430.69
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic $P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.9650(2)$ Å $\alpha = 92.9690(11)$ deg. $b = 11.7740(3)$ Å $\beta = 107.2550(11)$ deg. $c = 11.8160(3)$ Å $\gamma = 115.5181(11)$ deg.
Volume	1285.84(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.112 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.108 mm ⁻¹
F(000)	468
Crystal size, colour and habit	0.30 × 0.23 × 0.10 mm ³ , colourless plates

Anhang

Theta range for data collection	2.96 to 30.00 deg.
Index ranges	-15<=h<=13, -15<=k<=16, -15<=l<=16
Reflections collected / unique	37432 / 7450 [R(int) = 0.0168]
Completeness to theta = 30.00	99.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9893 and 0.9683
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7450 / 0 / 432
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I>2σ (I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0997 [5574]
R indices (all data)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1123
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.216 e.A ⁻³
Remarks	All positions of hydrogen atoms have been refined isotropically.

Table A.1.2.

Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for (R,R)-35

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	7299(1)	8547(1)	491(1)	20(1)
N(1)	2782(1)	4568(1)	3904(1)	26(1)
N(2)	2625(1)	9279(1)	-5054(1)	28(1)
C(1)	5958(1)	6888(1)	563(1)	23(1)
C(2)	6679(1)	6150(1)	1202(1)	23(1)
C(3)	7562(1)	5714(1)	910(1)	26(1)
C(4)	8088(2)	5032(1)	1671(1)	29(1)
C(5)	7759(2)	4815(1)	2715(1)	29(1)
C(6)	6872(2)	5245(1)	3018(1)	26(1)
C(7)	6328(1)	5906(1)	2250(1)	22(1)
C(8)	5331(1)	6418(1)	2295(1)	23(1)
C(9)	5094(1)	6951(1)	1324(1)	24(1)

Anhang

C(10)	4619(2)	6243(1)	3227(1)	25(1)
C(11)	3446(2)	4848(1)	2976(1)	26(1)
C(12)	1931(2)	3178(2)	3747(2)	36(1)
C(13)	1870(2)	5182(2)	3849(2)	40(1)
C(14)	6203(1)	9439(1)	-2(1)	21(1)
C(15)	7085(1)	10683(1)	-308(1)	20(1)
C(16)	8266(1)	11811(1)	425(1)	24(1)
C(17)	8946(1)	12808(1)	-116(1)	27(1)
C(18)	8460(2)	12668(1)	-1374(1)	28(1)
C(19)	7270(1)	11549(1)	-2116(1)	26(1)
C(20)	6567(1)	10558(1)	-1578(1)	22(1)
C(21)	5277(1)	9307(1)	-2110(1)	23(1)
C(22)	5041(1)	8686(1)	-1207(1)	23(1)
C(23)	4351(2)	8872(1)	-3431(1)	26(1)
C(24)	3494(2)	9616(2)	-3768(1)	29(1)
C(25)	2317(2)	10318(2)	-5432(2)	37(1)
C(26)	1285(2)	8092(2)	-5359(2)	36(1)
C(27)	8734(2)	9345(2)	2011(1)	29(1)
C(28)	8099(2)	8434(2)	672(1)	29(1)

Table A.1.3.

Bond lengths [Å] and angles [deg] for (R,R)-35

Si(1)-C(27)	1.8599(14)	Si(1)-C(28)	1.8631(14)
Si(1)-C(1)	1.8982(13)	Si(1)-C(14)	1.9046(13)
N(1)-C(13)	1.4544(19)	N(1)-C(12)	1.4607(19)
N(1)-C(11)	1.4650(16)	N(2)-C(26)	1.4511(19)
N(2)-C(24)	1.4587(17)	N(2)-C(25)	1.4604(19)
C(1)-C(2)	1.5011(18)	C(1)-C(9)	1.5069(17)
C(1)-H(1)	0.949(15)	C(2)-C(3)	1.3887(18)
C(2)-C(7)	1.4099(17)	C(3)-C(4)	1.397(2)
C(3)-H(3)	0.959(16)	C(4)-C(5)	1.391(2)
C(4)-H(4)	0.933(15)	C(5)-C(6)	1.3932(19)

Anhang

C(5)-H(5)	0.984(17)	C(6)-C(7)	1.3920(18)
C(6)-H(6)	0.958(16)	C(7)-C(8)	1.4697(17)
C(8)-C(9)	1.3474(18)	C(8)-C(10)	1.5031(17)
C(9)-H(9)	0.969(16)	C(10)-C(11)	1.5307(19)
C(10)-H(10A)	1.008(17)	C(10)-H(10B)	0.971(17)
C(11)-H(11A)	1.021(16)	C(11)-H(11B)	1.009(15)
C(12)-H(12A)	1.048(18)	C(12)-H(12B)	1.04(2)
C(12)-H(12C)	1.018(19)	C(13)-H(13A)	1.001(19)
C(13)-H(13B)	1.02(2)	C(13)-H(13C)	1.00(2)
C(14)-C(15)	1.5006(17)	C(14)-C(22)	1.5016(17)
C(14)-H(14)	0.952(15)	C(15)-C(16)	1.3879(18)
C(15)-C(20)	1.4122(17)	C(16)-C(17)	1.3961(19)
C(16)-H(16)	0.973(16)	C(17)-C(18)	1.396(2)
C(17)-H(17)	0.958(17)	C(18)-C(19)	1.388(2)
C(18)-H(18)	0.985(17)	C(19)-C(20)	1.3975(17)
C(19)-H(19)	0.960(16)	C(20)-C(21)	1.4652(18)
C(21)-C(22)	1.3509(18)	C(21)-C(23)	1.5023(17)
C(22)-H(22)	0.976(16)	C(23)-C(24)	1.5273(19)
C(23)-H(23A)	0.956(17)	C(23)-H(23B)	0.956(15)
C(24)-H(24A)	0.944(16)	C(24)-H(24B)	1.015(17)
C(25)-H(25A)	0.995(19)	C(25)-H(25B)	0.99(2)
C(25)-H(25C)	1.02(2)	C(26)-H(26A)	1.005(19)
C(26)-H(26B)	1.033(18)	C(26)-H(26C)	1.052(19)
C(27)-H(27A)	0.932(19)	C(27)-H(27B)	0.94(2)
C(27)-H(27C)	0.99(2)	C(28)-H(28A)	0.95(2)
C(28)-H(28B)	0.971(18)	C(28)-H(28C)	0.98(2)
C(27)-Si(1)-C(28)	110.68(7)	C(27)-Si(1)-C(1)	109.11(6)
C(27)-Si(1)-C(14)	112.11(6)	C(28)-Si(1)-C(1)	110.78(6)
C(28)-Si(1)-C(14)	108.53(6)	C(1)-Si(1)-C(14)	105.52(6)
C(13)-N(1)-C(12)	109.89(13)	C(13)-N(1)-C(11)	111.28(11)
C(12)-N(1)-C(11)	109.72(11)	C(26)-N(2)-C(24)	112.10(12)
C(26)-N(2)-C(25)	109.95(12)	C(24)-N(2)-C(25)	111.15(12)
C(2)-C(1)-C(9)	102.15(10)	C(2)-C(1)-Si(1)	112.75(9)
C(9)-C(1)-Si(1)	112.24(9)	C(2)-C(1)-H(1)	111.7(9)
C(9)-C(1)-H(1)	112.1(9)	Si(1)-C(1)-H(1)	106.0(9)
C(3)-C(2)-C(7)	120.18(12)	C(3)-C(2)-C(1)	130.61(11)

Anhang

C(7)-C(2)-C(1)	109.21(11)	C(2)-C(3)-C(4)	118.78(12)
C(2)-C(3)-H(3)	119.6(10)	C(4)-C(3)-H(3)	121.6(10)
C(5)-C(4)-C(3)	120.70(13)	C(5)-C(4)-H(4)	118.8(9)
C(3)-C(4)-H(4)	120.4(9)	C(4)-C(5)-C(6)	121.15(13)
C(4)-C(5)-H(5)	118.7(9)	C(6)-C(5)-H(5)	120.2(9)
C(7)-C(6)-C(5)	118.18(12)	C(7)-C(6)-H(6)	120.6(10)
C(5)-C(6)-H(6)	121.3(10)	C(6)-C(7)-C(2)	121.00(12)
C(6)-C(7)-C(8)	130.75(12)	C(2)-C(7)-C(8)	108.23(11)
C(9)-C(8)-C(7)	108.54(11)	C(9)-C(8)-C(10)	127.39(12)
C(7)-C(8)-C(10)	123.84(11)	C(8)-C(9)-C(1)	111.74(11)
C(8)-C(9)-H(9)	124.6(9)	C(1)-C(9)-H(9)	123.6(9)
C(8)-C(10)-C(11)	110.12(11)	C(8)-C(10)-H(10A)	109.7(9)
C(11)-C(10)-H(10A)	109.8(9)	C(8)-C(10)-H(10B)	110.2(9)
C(11)-C(10)-H(10B)	107.3(9)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.7(13)
N(1)-C(11)-C(10)	113.58(11)	N(1)-C(11)-H(11A)	111.8(9)
C(10)-C(11)-H(11A)	108.7(9)	N(1)-C(11)-H(11B)	107.8(9)
C(10)-C(11)-H(11B)	110.0(9)	H(11A)-C(11)-H(11B)	104.6(12)
N(1)-C(12)-H(12A)	109.8(10)	N(1)-C(12)-H(12B)	113.4(11)
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.2(15)	N(1)-C(12)-H(12C)	109.0(10)
H(12A)-C(12)-H(12C)	106.4(14)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.2(15)
N(1)-C(13)-H(13A)	108.2(10)	N(1)-C(13)-H(13B)	110.5(11)
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.2(15)	N(1)-C(13)-H(13C)	113.3(11)
H(13A)-C(13)-H(13C)	106.1(15)	H(13B)-C(13)-H(13C)	110.3(16)
C(15)-C(14)-C(22)	102.32(10)	C(15)-C(14)-Si(1)	110.66(8)
C(22)-C(14)-Si(1)	107.69(9)	C(15)-C(14)-H(14)	114.0(9)
C(22)-C(14)-H(14)	113.2(9)	Si(1)-C(14)-H(14)	108.7(9)
C(16)-C(15)-C(20)	120.38(12)	C(16)-C(15)-C(14)	130.90(11)
C(20)-C(15)-C(14)	108.67(11)	C(15)-C(16)-C(17)	118.85(12)
C(15)-C(16)-H(16)	120.6(9)	C(17)-C(16)-H(16)	120.6(9)
C(18)-C(17)-C(16)	120.66(13)	C(18)-C(17)-H(17)	119.3(10)
C(16)-C(17)-H(17)	120.1(10)	C(19)-C(18)-C(17)	121.02(12)
C(19)-C(18)-H(18)	119.3(10)	C(17)-C(18)-H(18)	119.7(10)
C(18)-C(19)-C(20)	118.55(12)	C(18)-C(19)-H(19)	120.7(10)
C(20)-C(19)-H(19)	120.7(10)	C(19)-C(20)-C(15)	120.49(12)
C(19)-C(20)-C(21)	130.96(12)	C(15)-C(20)-C(21)	108.55(11)
C(22)-C(21)-C(20)	108.25(11)	C(22)-C(21)-C(23)	127.47(12)
C(20)-C(21)-C(23)	124.15(11)	C(21)-C(22)-C(14)	111.73(11)

Anhang

C(21)-C(22)-H(22)	124.0(9)	C(14)-C(22)-H(22)	124.2(9)
C(21)-C(23)-C(24)	110.65(11)	C(21)-C(23)-H(23A)	109.5(10)
C(24)-C(23)-H(23A)	111.5(10)	C(21)-C(23)-H(23B)	110.0(9)
C(24)-C(23)-H(23B)	110.2(9)	H(23A)-C(23)-H(23B)	105.0(13)
N(2)-C(24)-C(23)	113.17(11)	N(2)-C(24)-H(24A)	111.0(10)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.3(10)	N(2)-C(24)-H(24B)	107.2(10)
C(23)-C(24)-H(24B)	108.8(10)	H(24A)-C(24)-H(24B)	107.2(13)
N(2)-C(25)-H(25A)	108.1(10)	N(2)-C(25)-H(25B)	109.2(11)
H(25A)-C(25)-H(25B)	111.2(15)	N(2)-C(25)-H(25C)	110.4(11)
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.1(14)	H(25B)-C(25)-H(25C)	108.8(15)
N(2)-C(26)-H(26A)	109.4(10)	N(2)-C(26)-H(26B)	110.4(10)
H(26A)-C(26)-H(26B)	113.3(14)	N(2)-C(26)-H(26C)	108.2(10)
H(26A)-C(26)-H(26C)	105.1(14)	H(26B)-C(26)-H(26C)	110.2(14)
Si(1)-C(27)-H(27A)	108.8(11)	Si(1)-C(27)-H(27B)	112.7(12)
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.5(16)	Si(1)-C(27)-H(27C)	111.3(11)
H(27A)-C(27)-H(27C)	105.1(15)	H(27B)-C(27)-H(27C)	110.0(16)
Si(1)-C(28)-H(28A)	112.0(11)	Si(1)-C(28)-H(28B)	111.3(10)
H(28A)-C(28)-H(28B)	105.5(15)	Si(1)-C(28)-H(28C)	111.3(11)
H(28A)-C(28)-H(28C)	108.6(15)	H(28B)-C(28)-H(28C)	107.9(15)

Table A.1.4.

Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (R,R)-35

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	17(1)	22(1)	20(1)	7(1)	6(1)	8(1)
N(1)	24(1)	31(1)	26(1)	12(1)	12(1)	12(1)
N(2)	22(1)	33(1)	22(1)	6(1)	1(1)	12(1)
C(1)	20(1)	24(1)	22(1)	7(1)	6(1)	8(1)
C(2)	20(1)	19(1)	24(1)	6(1)	8(1)	5(1)
C(3)	23(1)	22(1)	30(1)	4(1)	12(1)	6(1)
C(4)	24(1)	23(1)	41(1)	7(1)	14(1)	10(1)

Anhang

C(5)	27(1)	24(1)	37(1)	11(1)	10(1)	12(1)
C(6)	27(1)	24(1)	28(1)	9(1)	11(1)	10(1)
C(7)	18(1)	18(1)	24(1)	5(1)	7(1)	5(1)
C(8)	21(1)	20(1)	25(1)	6(1)	10(1)	7(1)
C(9)	19(1)	24(1)	28(1)	8(1)	9(1)	8(1)
C(10)	25(1)	25(1)	26(1)	7(1)	12(1)	10(1)
C(11)	25(1)	27(1)	24(1)	6(1)	11(1)	8(1)
C(12)	31(1)	33(1)	35(1)	11(1)	14(1)	5(1)
C(13)	39(1)	58(1)	42(1)	25(1)	25(1)	31(1)
C(14)	18(1)	24(1)	19(1)	7(1)	6(1)	8(1)
C(15)	19(1)	24(1)	21(1)	7(1)	7(1)	12(1)
C(16)	21(1)	26(1)	24(1)	5(1)	6(1)	11(1)
C(17)	21(1)	23(1)	33(1)	6(1)	8(1)	8(1)
C(18)	24(1)	28(1)	35(1)	15(1)	14(1)	11(1)
C(19)	24(1)	31(1)	25(1)	13(1)	10(1)	14(1)
C(20)	20(1)	25(1)	22(1)	8(1)	7(1)	12(1)
C(21)	20(1)	26(1)	21(1)	6(1)	5(1)	11(1)
C(22)	18(1)	25(1)	24(1)	7(1)	5(1)	9(1)
C(23)	26(1)	30(1)	20(1)	4(1)	4(1)	13(1)
C(24)	29(1)	37(1)	20(1)	4(1)	3(1)	18(1)
C(25)	32(1)	39(1)	35(1)	10(1)	1(1)	17(1)
C(26)	24(1)	36(1)	38(1)	5(1)	6(1)	9(1)
C(27)	23(1)	30(1)	28(1)	7(1)	3(1)	11(1)
C(28)	28(1)	29(1)	34(1)	10(1)	17(1)	13(1)

Table A.1.5.

**Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters
($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (R,R)-35**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5362(17)	6458(15)	-251(14)	28(4)
H(3)	7771(17)	5863(15)	183(15)	32(4)

Anhang

H(4)	8646(17)	4693(14)	1475(14)	27(4)
H(5)	8158(17)	4342(16)	3237(15)	35(4)
H(6)	6640(17)	5093(15)	3735(15)	32(4)
H(9)	4451(17)	7333(15)	1133(14)	31(4)
H(10A)	4179(18)	6841(16)	3206(15)	34(4)
H(10B)	5321(17)	6421(15)	4029(15)	31(4)
H(11A)	2695(17)	4636(15)	2134(15)	30(4)
H(11B)	3867(17)	4243(15)	2924(14)	28(4)
H(12A)	2599(19)	2742(17)	3827(16)	41(5)
H(12B)	1080(2)	2751(18)	2917(18)	54(5)
H(12C)	1530(2)	2994(17)	4431(17)	49(5)
H(13A)	1430(2)	4948(17)	4487(17)	46(5)
H(13B)	1060(2)	4855(19)	3027(19)	59(6)
H(13C)	2420(2)	6140(2)	4031(17)	50(5)
H(14)	5834(16)	9537(14)	611(14)	27(4)
H(16)	8609(17)	11909(15)	1302(15)	31(4)
H(17)	9748(19)	13603(17)	376(15)	37(4)
H(18)	8986(18)	13360(16)	-1744(15)	37(4)
H(19)	6958(17)	11446(15)	-2981(15)	31(4)
H(22)	4227(17)	7840(15)	-1326(14)	29(4)
H(23A)	3727(18)	7966(16)	-3608(14)	31(4)
H(23B)	4940(16)	8988(14)	-3915(14)	26(4)
H(24A)	2912(18)	9489(15)	-3287(15)	32(4)
H(24B)	4196(19)	10570(17)	-3568(15)	38(4)
H(25A)	1780(2)	10069(17)	-6323(17)	44(5)
H(25B)	3240(2)	11124(19)	-5216(17)	52(5)
H(25C)	1690(2)	10455(18)	-5007(17)	51(5)
H(26A)	1500(19)	7404(18)	-5024(16)	44(5)
H(26B)	730(2)	7841(17)	-6283(17)	43(5)
H(26C)	660(2)	8234(18)	-4898(17)	49(5)
H(27A)	9310(2)	8932(18)	2172(16)	45(5)
H(27B)	8360(2)	9321(18)	2636(18)	52(5)
H(27C)	9400(2)	10240(2)	2028(17)	53(5)
H(28A)	8780(2)	8118(18)	-411(17)	50(5)
H(28B)	8631(19)	9274(18)	-832(16)	41(5)
H(28C)	7350(2)	7876(19)	-1436(18)	53(5)

A.2. Kristallstrukturdaten von 1,2-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)cyclopentadien (59)

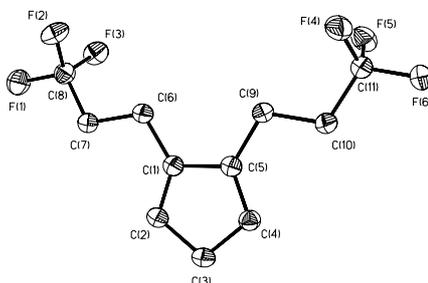


Table A.2.1.

Crystal data and structure refinement for 59

Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	$C_{11}H_{12}F_6$	
Formula weight	258.21	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P 1	
Unit cell dimensions	$a = 4.8980(2)$ Å $\alpha = 74.138(2)$ deg. $b = 9.6290(3)$ Å $\beta = 89.8490(18)$ deg. $c = 12.5410(4)$ Å $\gamma = 77.1270(12)$ deg.	
Volume	553.58(3) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.549 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.160 mm ⁻¹	
F(000)	264	
Crystal size, colour and habit	0.20 × 0.12 × 0.02 mm ³ , Colourless needles	
Theta range for data collection	3.18 to 27.50 deg.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected / unique	13359 / 2552 [R(int) = 0.036]	
Completeness to theta = 27.50	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9968 and 0.9687	

Anhang

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2552 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1043 [1970]
R indices (all data)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1128
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.353 e. \AA^{-3}

Table A.2.2.

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 59

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	3586(2)	9266(1)	-772(1)	46(1)
F(2)	6381(2)	7130(1)	-82(1)	37(1)
F(3)	2582(2)	7297(1)	-999(1)	38(1)
F(4)	5743(2)	33(1)	3508(1)	36(1)
F(5)	2267(2)	32(1)	2469(1)	37(1)
F(6)	2497(2)	1043(1)	4223(1)	42(1)
C(1)	389(3)	5847(2)	2350(1)	24(1)
C(2)	-1369(3)	6881(2)	2713(1)	26(1)
C(3)	-2884(3)	6142(2)	3668(1)	28(1)
C(4)	-1706(3)	4523(2)	3800(1)	26(1)
C(5)	194(3)	4361(2)	3039(1)	23(1)
C(6)	2265(3)	6045(2)	1398(1)	26(1)
C(7)	2137(3)	7664(2)	792(1)	27(1)
C(8)	3659(3)	7831(2)	-252(1)	29(1)
C(9)	1936(3)	2954(2)	2866(1)	25(1)
C(10)	1350(3)	1571(2)	3670(1)	27(1)
C(11)	2952(3)	165(2)	3464(1)	28(1)

Table A.2.3.

Bond lengths [\AA] and angles [deg] for 59

F(1)-C(8)	1.3498(19)	F(2)-C(8)	1.3421(18)
F(3)-C(8)	1.3438(18)	F(4)-C(11)	1.3444(18)
F(5)-C(11)	1.3387(18)	F(6)-C(11)	1.3478(18)
C(1)-C(2)	1.343(2)	C(1)-C(5)	1.479(2)
C(1)-C(6)	1.501(2)	C(2)-C(3)	1.502(2)
C(3)-C(4)	1.499(2)	C(4)-C(5)	1.347(2)
C(5)-C(9)	1.502(2)	C(6)-C(7)	1.524(2)
C(7)-C(8)	1.492(2)	C(9)-C(10)	1.519(2)
C(10)-C(11)	1.494(2)		
C(2)-C(1)-C(5)	108.82(13)	C(2)-C(1)-C(6)	129.22(14)
C(5)-C(1)-C(6)	121.95(12)	C(1)-C(2)-C(3)	109.75(13)
C(4)-C(3)-C(2)	102.94(12)	C(5)-C(4)-C(3)	109.60(13)
C(4)-C(5)-C(1)	108.89(13)	C(4)-C(5)-C(9)	128.62(14)
C(1)-C(5)-C(9)	122.48(12)	C(1)-C(6)-C(7)	113.57(12)
C(8)-C(7)-C(6)	112.34(12)	F(2)-C(8)-F(3)	105.74(12)
F(2)-C(8)-F(1)	106.20(12)	F(3)-C(8)-F(1)	106.03(12)
F(2)-C(8)-C(7)	113.21(12)	F(3)-C(8)-C(7)	113.14(12)
F(1)-C(8)-C(7)	111.94(13)	C(5)-C(9)-C(10)	112.75(12)
C(11)-C(10)-C(9)	113.20(12)	F(5)-C(11)-F(4)	106.30(12)
F(5)-C(11)-F(6)	106.33(12)	F(4)-C(11)-F(6)	106.01(12)
F(5)-C(11)-C(10)	112.95(13)	F(4)-C(11)-C(10)	112.91(13)
F(6)-C(11)-C(10)	111.82(12)		

Table A.2.4.

Anisotropic displacement parameters ($A^2 \times 10^3$) for 59

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	59(1)	34(1)	42(1)	-2(1)	17(1)	-15(1)
F(2)	24(1)	54(1)	33(1)	-12(1)	5(1)	-7(1)
F(3)	37(1)	51(1)	29(1)	-13(1)	1(1)	-13(1)
F(4)	27(1)	31(1)	49(1)	-12(1)	3(1)	-2(1)
F(5)	45(1)	33(1)	37(1)	-17(1)	2(1)	-8(1)
F(6)	52(1)	23(1)	47(1)	-5(1)	20(1)	-7(1)
C(1)	22(1)	25(1)	26(1)	-8(1)	-1(1)	-5(1)
C(2)	26(1)	25(1)	28(1)	-9(1)	2(1)	-4(1)
C(3)	25(1)	30(1)	29(1)	-12(1)	3(1)	-3(1)
C(4)	25(1)	26(1)	27(1)	-7(1)	3(1)	-4(1)
C(5)	22(1)	25(1)	24(1)	-8(1)	-1(1)	-4(1)
C(6)	25(1)	25(1)	27(1)	9(1)	3(1)	-4(1)
C(7)	26(1)	26(1)	29(1)	-9(1)	3(1)	-6(1)
C(8)	27(1)	30(1)	29(1)	-7(1)	1(1)	-7(1)
C(9)	22(1)	26(1)	26(1)	-8(1)	4(1)	-6(1)
C(10)	25(1)	26(1)	30(1)	-7(1)	6(1)	-5(1)
C(11)	29(1)	25(1)	28(1)	-7(1)	6(1)	-7(1)

Table A.2.5.

Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 59

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-1616	7922	2412	32
H(3A)	-2486	6412	4349	33
H(3B)	-4936	6414	3492	33
H(4)	-2222	3733	4339	31
H(6A)	1728	5549	863	31
H(6B)	4223	548	1682	31
H(7A)	150	8202	609	32
H(7B)	2969	8121	1289	32
H(9A)	3947	2946	2957	30
H(9B)	1553	2934	2096	30
H(10A)	1838	1564	4438	33
H(10B)	-682	1610	3611	33

A.3. Kristallstrukturdaten von 1,1'-Bis(3,3,3-trifluorpropyl)zirconocen-dichlorid (63)

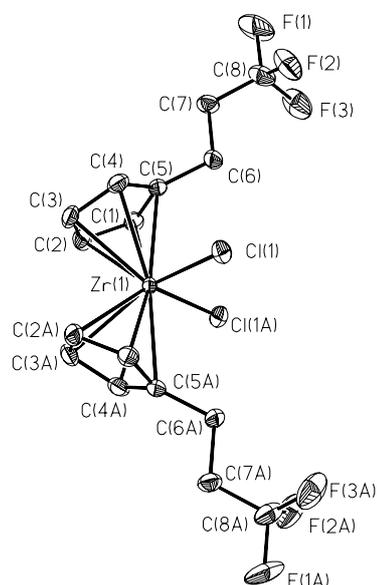


Table A.3.1.

Crystal data and structure refinement for 63

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$C_{16}H_{16}Cl_2F_6Zr$
Formula weight	484.41
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c
Unit cell dimensions	a = 20.5180(14) Å alpha = 90 deg. b = 6.6650(7) Å beta = 114.193(6) deg. c = 14.6430(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	1826.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.761 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.948 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size, colour and habit	0.19 × 0.16 × 0.16 mm ³ , Colourless needles
Theta range for data collection	3.05 to 30.00 deg.

Anhang

Index ranges	-28<=h<=28, -9<=k<=9, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	24163 / 2662 [R(int) = 0.0245]
Completeness to theta = 30.00	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.745311
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2662 / 0 / 114
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0177, wR2 = 0.0421 [2480]
R indices (all data)	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0433
Largest diff. peak and hole	0.373 and -0.337 e.A ⁻³

Table A.3.2.

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 63

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	5000	1611(1)	2500	16(1)
Cl(1)	5585(1)	-882(1)	1842(1)	25(1)
F(1)	2393(1)	-2294(2)	-2205(1)	75(1)
F(2)	3477(1)	-3316(1)	-1434(1)	52(1)
F(3)	2727(1)	-3847(2)	-790(1)	58(1)
C(1)	3687(1)	2259(2)	1412(1)	25(1)
C(2)	4028(1)	4139(2)	1738(1)	30(1)
C(3)	4514(1)	4423(2)	1283(1)	31(1)
C(4)	4477(1)	2712(2)	688(1)	27(1)
C(5)	3969(1)	1350(2)	772(1)	22(1)
C(6)	3759(1)	-665(2)	262(1)	26(1)
C(7)	3122(1)	-486(2)	-761(1)	27(1)
C(8)	2932(1)	-2474(2)	-1290(1)	36(1)

Table A.3.3.

Bond lengths [Å] and angles [deg] for 63

Zr(1)-Cl(1)#1	2.4649(3)	Zr(1)-Cl(1)	2.4650(3)
Zr(1)-C(3)	2.4949(11)	Zr(1)-C(3)#1	2.4949(11)
Zr(1)-C(2)#1	2.4968(11)	Zr(1)-C(2)	2.4968(11)
Zr(1)-C(4)#1	2.5288(11)	Zr(1)-C(4)	2.5288(11)
Zr(1)-C(1)	2.5422(10)	Zr(1)-C(1)#1	2.5423(10)
Zr(1)-C(5)	2.5538(10)	Zr(1)-C(5)#1	2.5539(10)
F(1)-C(8)	1.3481(15)	F(2)-C(8)	1.3442(17)
F(3)-C(8)	1.3417(17)	C(1)-C(2)	1.4190(17)
C(1)-C(5)	1.4223(16)	C(2)-C(3)	1.4185(19)
C(3)-C(4)	1.4182(18)	C(4)-C(5)	1.4242(16)
C(5)-C(6)	1.5110(15)	C(6)-C(7)	1.5367(15)
C(7)-C(8)	1.5030(19)		
Cl(1)#1-Zr(1)-Cl(1)	95.235(15)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(3)	132.00(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(3)	110.09(3)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(3)#1	110.09(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(3)#1	132.00(3)	C(3)-Zr(1)-C(3)#1	82.62(6)
Cl(1)#1-Zr(1)-C(2)#1	135.01(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)#1	101.67(3)
C(3)-Zr(1)-C(2)#1	79.92(4)	C(3)#1-Zr(1)-C(2)#1	33.02(4)
Cl(1)#1-Zr(1)-C(2)	101.67(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)	135.01(3)
C(3)-Zr(1)-C(2)	33.02(4)	C(3)#1-Zr(1)-C(2)	79.92(4)
C(2)#1-Zr(1)-C(2)	95.14(6)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(4)#1	81.42(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(4)#1	122.71(3)	C(3)-Zr(1)-C(4)#1	113.88(4)
C(3)#1-Zr(1)-C(4)#1	32.79(4)	C(2)#1-Zr(1)-C(4)#1	54.35(4)
C(2)-Zr(1)-C(4)#1	101.03(4)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(4)	122.71(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(4)	81.42(3)	C(3)-Zr(1)-C(4)	32.79(4)
C(3)#1-Zr(1)-C(4)	113.88(4)	C(2)#1-Zr(1)-C(4)	101.03(4)
C(2)-Zr(1)-C(4)	54.35(4)	C(4)#1-Zr(1)-C(4)	146.26(6)
Cl(1)#1-Zr(1)-C(1)	78.42(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(1)	115.45(3)
C(3)-Zr(1)-C(1)	54.11(4)	C(3)#1-Zr(1)-C(1)	109.33(4)
C(2)#1-Zr(1)-C(1)	127.76(4)	C(2)-Zr(1)-C(1)	32.70(4)
C(4)#1-Zr(1)-C(1)	119.58(4)	C(4)-Zr(1)-C(1)	53.68(4)

Anhang

Cl(1)#1-Zr(1)-C(1)#1	115.45(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(1)#1	78.42(3)
C(3)-Zr(1)-C(1)#1	109.33(4)	C(3)#1-Zr(1)-C(1)#1	54.11(4)
C(2)#1-Zr(1)-C(1)#1	32.70(4)	C(2)-Zr(1)-C(1)#1	127.76(4)
C(4)#1-Zr(1)-C(1)#1	53.68(4)	C(4)-Zr(1)-C(1)#1	119.58(4)
C(1)-Zr(1)-C(1)#1	160.45(6)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(5)	90.19(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(5)	84.54(3)	C(3)-Zr(1)-C(5)	54.34(4)
C(3)#1-Zr(1)-C(5)	133.26(4)	C(2)#1-Zr(1)-C(5)	132.41(4)
C(2)-Zr(1)-C(5)	54.38(4)	C(4)#1-Zr(1)-C(5)	151.95(4)
C(4)-Zr(1)-C(5)	32.54(4)	C(1)-Zr(1)-C(5)	32.41(4)
C(1)#1-Zr(1)-C(5)	150.15(4)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(5)#1	84.54(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(5)#1	90.19(3)	C(3)-Zr(1)-C(5)#1	133.26(4)
C(3)#1-Zr(1)-C(5)#1	54.34(4)	C(2)#1-Zr(1)-C(5)#1	54.38(4)
C(2)-Zr(1)-C(5)#1	132.41(4)	C(4)#1-Zr(1)-C(5)#1	32.54(4)
C(4)-Zr(1)-C(5)#1	151.95(4)	C(1)-Zr(1)-C(5)#1	150.15(4)
C(1)#1-Zr(1)-C(5)#1	32.41(4)	C(5)-Zr(1)-C(5)#1	172.19(5)
C(2)-C(1)-C(5)	108.66(11)	C(2)-C(1)-Zr(1)	71.89(6)
C(5)-C(1)-Zr(1)	74.24(6)	C(3)-C(2)-C(1)	107.73(11)
C(3)-C(2)-Zr(1)	73.42(6)	C(1)-C(2)-Zr(1)	75.41(6)
C(2)-C(3)-C(4)	108.04(10)	C(2)-C(3)-Zr(1)	73.56(6)
C(4)-C(3)-Zr(1)	74.92(6)	C(3)-C(4)-C(5)	108.45(11)
C(3)-C(4)-Zr(1)	72.29(6)	C(5)-C(4)-Zr(1)	74.70(6)
C(1)-C(5)-C(4)	107.11(10)	C(1)-C(5)-C(6)	126.35(11)
C(4)-C(5)-C(6)	126.53(11)	C(1)-C(5)-Zr(1)	73.35(6)
C(4)-C(5)-Zr(1)	72.76(6)	C(6)-C(5)-Zr(1)	120.19(7)
C(5)-C(6)-C(7)	111.65(9)	C(8)-C(7)-C(6)	111.79(11)
F(3)-C(8)-F(2)	105.49(13)	F(3)-C(8)-F(1)	106.91(12)
F(2)-C(8)-F(1)	106.05(11)	F(3)-C(8)-C(7)	113.24(10)
F(2)-C(8)-C(7)	113.05(10)	F(1)-C(8)-C(7)	111.57(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+1/2

Table A.3.4.

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 63.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zr(1)	17(1)	12(1)	16(1)	0	3(1)	0
Cl(1)	24(1)	21(1)	29(1)	-4(1)	11(1)	0(1)
F(1)	70(1)	82(1)	39(1)	-25(1)	-14(1)	-15(1)
F(2)	63(1)	47(1)	61(1)	-25(1)	39(1)	-15(1)
F(3)	75(1)	51(1)	62(1)	-21(1)	43(1)	-39(1)
C(1)	19(1)	24(1)	24(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(2)	30(1)	20(1)	29(1)	-2(1)	0(1)	8(1)
C(3)	32(1)	18(1)	31(1)	8(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	28(1)	27(1)	21(1)	7(1)	5(1)	-1(1)
C(5)	22(1)	20(1)	18(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(6)	26(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(7)	24(1)	32(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
C(8)	35(1)	45(1)	27(1)	-11(1)	11(1)	-15(1)

Table A.3.5.

Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 63

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3330	1700	1591	30
H(2)	3947	5044	2181	36
H(3)	4811	5560	1364	37
H(4)	4745	2509	300	32
H(6A)	3631	-1583	695	31
H(6B)	4171	-1251	171	31
H(7A)	2704	46	-666	33
H(7B)	3242	478	-1183	33

Alles Wissen endet nicht mit einem Schlußpunkt, sondern mit einem Fragezeichen.

(Hermann Hesse, 1877 – 1962)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Timo Hagemeister
Geburtsdatum 17.04.1973
Geburtsort Detmold
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

Jul. 1979 - Jun. 1983 Grundschule Detmold-Remmighausen
Aug. 1983 - Jun. 1992 Gymnasium Leopoldinum Detmold

Zivildienst

Okt. 1992 - Dez. 1993 Integrativer Kindergarten Detmold-Vahlhausen

Studium

Apr. 1994 – Sep. 2000 Universität Bielefeld
Studium der Chemie

Okt. 1996 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Jun. 1998 – Sep. 1998 Dublin City University, Dublin, Irland
Studienaufenthalt zum Thema
'Anorganische und Physikalische Chemie'

Feb. 2000 Mündliche Diplomprüfung

Mär. 2000 – Sep. 2000 Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema
*'Neue Dialkylaminoethyl-funktionalisierte
Cyclopentadienyl-Komplexe
der Elemente Titan und Zirconium'*
im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi

Okt. 2000 – Jan. 2005 Universität Bielefeld
Promotion zum Thema
*'Dialkylaminoethyl- und Trifluorpropyl-
funktionalisierte Metallocene
der Elemente Titan und Zirconium'*
unter Anleitung von Prof. Dr. P. Jutzi