

**Synthese von einkernigen und mehrkernigen
Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren für die
Ethenpolymerisation und die Ethen/1-Hexen-
Copolymerisation**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Andrea Rimkus

aus Rehau

Bayreuth, März 2010

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt in der Zeit von Oktober 2006 bis September 2009 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe für die Überlassung eines Arbeitsplatzes bedanken.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt

danke ich für die interessante Themenstellung, die Inspiration und die wohlwollende Unterstützung. Seine Hilfsbereitschaft, sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dem Unternehmen Saudi Basic Industries Corporation (SABIC), Saudi Arabien, danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern der Saudi Basic Industries Corporation (SABIC), Herrn Dr. Atieh Abu-Raqabah, Herrn Dr. Syriac J. Palackal und Herrn Dr.

Abdulaziz Al-Humydi für deren Anregungen und Ratschläge, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, und auch für die GPC-Analysen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Christian Görl für die fachkundige Unterstützung, und meinen Arbeitsgruppenkollegen Frau Dr. Christine Denner, Herrn Julian Lang, Herrn Matthias Dötterl, Herrn Khalil Ahmad, Herrn Dr. Hamdi Ali Elagab, Herrn Mohamed Abdelbagi, Herrn Dr. Haif Al-Shammari, Frau Dr. Alexandra Kestel-Jakob und Herrn Frank Lüdel für die interessanten Diskussionen und das angenehme Klima in der Arbeitsgruppe, sowie Frau Tanja Englmann für die gute Stimmung an unserem Arbeitsplatz.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern am Lehrstuhl Anorganische Chemie II besonders Herrn Walter Kremnitz, Frau Heidi Maisel und Frau Marlies Schilling für die hervorragende Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Ferner gilt mein Dank Herrn Michael Gläßner und Frau Dr. Ulrike Lacher für die Aufnahme zahlreicher MS-Spektren, Herrn Peter Thoma für seine Hilfe am NMR-Gerät sowie Frau Anna Maria Dietel für die Unterstützung bei der Messung von Elementaranalysen und besonders Herrn Frank Lüdel für die Wiederinstandsetzung des Viskosimeters.

Ein großer Dank gilt auch meinen Hauptpraktikanten Herrn Dominic Kaufmann, Herrn Hans-Joachim Voigtländer, Frau Nicole Welsch, Herrn Mathis Muth, Herrn Christian Pester, Frau Stephanie Hiltl und Frau Martina Schmidt, die mich und meine Arbeit unterstützt und das Laborleben bereichert haben.

Der größte Dank geht an meine Mama Christl Rimkus, die mir stets eine Stütze ist, und meinem Freund Michael Völker für die liebevolle Unterstützung.

für Papa †

*"Nothing on earth stays forever
But none of your deeds were in vain
Deep in our hearts you will live again
You're gone to the home of the brave"
(Glory to the brave, Hammerfall)*

Abkürzungsverzeichnis

[1] [27-29]	Literaturangaben
1, 2,	Synthetisierte Verbindungen (fortlaufend nummeriert)
Å	Angström
Abb.	Abbildung
br	breites Signal in der NMR-Spektroskopie
Bu	n-Butylrest
t-Bu	tert-Butylrest
BzBr	Benzylbromid
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
C ⁿ	Kohlenstoffatom eines Ringsystems
ca.	circa
Cp	Cyclopentadienylrest
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
d	Tag
d	Dublett in der NMR-Spektroskopie
dd	Dublett eines Dubletts in der NMR-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung [ppm]
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Et	Ethylrest
Et ₂ O	Diethylether
Flu	Fluorenylrest
GC	Gaschromatographie
Gew.	Gewicht
h	Stunde
Hz	Hertz
HV	Hochvakuum
HDPE	high density polyethylene
Ind	Indenylrest
Kat.	Katalysator
L	Ligand

Abkürzungsverzeichnis

LLDPE	linear low density polyethylene
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett in der NMR-Spektroskopie
M	Molmasse [g/mol]
M	Metall
M ^{•+}	Molekülion in der Massenspektrometrie
M _n	Zahlenmittel in der Gelpermeationschromatographie
M _w	Gewichtsmittel in der Gelpermeationschromatographie
MAO	Methylaluminoxan
m/e	Masse/Elementarladung (Massenspektrometrie)
Me	Methylrest
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
n-BuLi	n-Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PD	Polydispersität (M _w /M _n)
PE	Polyethylen
Ph	Phenylrest
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
p-TosOH	para-Toluolsulfonsäure
Pz	Pyrazolyl-Rest
q	Quadruplett in der NMR-Spektroskopie
R	Rest
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
s	Singulett in der NMR-Spektroskopie
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt

Abkürzungsverzeichnis

t	Triplett in der NMR-Spektroskopie
T	Temperatur
T _p	Polymerisationstemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
X	Halogen

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung und Problemstellung	1
	Allgemeiner Teil	9
A	Mehrkernige Zirconium-Komplexe mit Phenoxyiminliganden und Metallocenresten	9
1.	Phenoxyimin-Verbindungen und ihre Zirconium-Komplexe	9
1.1.	Allgemeines	9
1.2.	Synthese der potentiellen Ligandvorstufen	10
1.2.1.	Synthese substituierter Salicylaldehyde	10
1.2.2.	Synthese von Phenoxyimin-Verbindungen	10
1.2.3.	Einführung von Iodsubstituenten	11
1.2.4.	Darstellung von verbrückten Phenoxyimin-Verbindungen	12
1.3.	Synthese von Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen	14
1.3.1.	Allgemeines	14
1.3.2.	Synthese	15
1.4.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 1 - 30	17
2.	Verbrückte Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen	25
2.1.	Allgemeines	25
2.2.	Synthese	26
2.2.1.	ω -Alkenyl- und ω -alkinylsubstituierte Indenyl-Verbindungen	26
2.2.2.	Synthese von Fulven-Derivaten	27
2.2.3.	C ₁ -Verbrückte Ligandvorstufen mit ω -Alkinylsubstituenten	27
2.2.4.	C ₂ -Verbrückte Ligandvorstufen mit ω -Alkenylsubstituenten	28
2.3.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 31 - 41	29
3.	Mehrkernige Komplexe über Heck-Kupplungsreaktionen	34
3.1.	Allgemeines	34

3.2.	Synthese	34
4.	Mehrkernige Komplexe über Sonogashira-Kupplungsreaktionen	36
4.1.	Allgemeines	36
4.2.	Synthese	36
4.2.1.	Sonogashira-Reaktionen zur Verknüpfung der Ligand-Systeme	36
4.2.2.	Versuche zur Synthese dreikerniger Komplexe aus den Kupplungsprodukten	38
4.3.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 43 - 49	40
5.	Ethenpolymerisationsversuche	47
5.1.	Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit Phenoxyimin-Komplexen	47
5.2.	Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit dreikernigen Phenoxyimin-Zirconocen-Komplexen	48
6.	Diskussion der Ergebnisse	50
6.1.	Allgemeines zur Ethenpolymerisation mit Phenoxyimin-Komplexen	50
6.2.	Probleme bei der Polymerisation	51
6.3.	Vergleich der Aktivitäten der Phenoxyimin-Komplexe	51
6.4.	Diskussion der GPC-Spektren der mit Phenoxyimin-Katalysatoren erhaltenen Polyethylene	54
6.5.	Vergleich der Aktivitäten der dreikernigen Komplexe 49 , B und C	56
6.6.	Erklärung des GPC-Spektrums von Polyethylen, das mit dem dreikernigen Komplex 49 /MAO erhaltenen wurde	58
6.7.	Schlussfolgerungen	59
B	Alternativen zu Phenoxyimin-Verbindungen	60
7.	Versuche zur Synthese von möglichen Alternativ-Verbindungen zu Phenoxyimin-Komplexen	60
7.1.	Synthese modifizierter Imin-Verbindungen	60
7.2.	Synthese von Komplexen aus den Verbindungen 50 und 53	62

7.3.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 50 sowie 53 - 57	64
7.4.	Ethenpolymerisation mit Komplex 56	66
7.5.	Schlussfolgerungen	66
C	Mehrkernige Komplexe via Hydrosilylierungsreaktionen	67
8.	Hydrosilylierungsreaktionen von ω -alkenylsubstituierten Metallocen-Ligandvorstufen und siliciumhaltigen Liganden	67
8.1.	Allgemeines	67
8.2.	Hydrosilylierungsreaktionen mit ω -alkenylsubstituierten Metallocen-Ligandvorstufen	67
8.3.	Synthese von amido-funktionalisierten, hydrosilylierten Metallocen-Ligandvorstufen	68
8.4.	Synthese des zweikernigen Komplexes 63	70
8.5.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 57 - 62 und des Komplexes 63	71
8.6.	Ethenpolymerisation mit dem Komplex 63 : Ergebnisse und Diskussion	76
D	Einkernige Komplexe mit Silicium-Stickstoff-Bindungen	77
9.	Silylamino-Verbindungen und siliciumverbrückte N-heterocyclische Ligandvorstufen	77
9.1.	Allgemeines	77
9.2.	Darstellung von Silylamino-Verbindungen und siliciumverbrückten N-heterocyclischen Ligandvorstufen	78
9.2.1.	Bis- und Tris-(3,5-dimethyl)-pyrazolysilyl-Derivate	78
9.2.2.	Benzimidazolysilyl-Derivate	79
9.2.3.	2-Aminopyridinylsilyl-Derivate	79
9.2.4.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 64 - 67	79
9.3.	Darstellung und Ethenpolymerisation der Komplexe 68 - 76 aus den siliciumverbrückten Ligandvorstufen 64 - 67	83

9.3.1.	Eisen-Komplexe (68 - 70)	83
9.3.2.	Nickel-Komplexe (71 und 72)	84
9.3.3.	Versuch zur Synthese des Zirconium-Komplexes 73	85
9.3.4.	Vanadium-Komplexe (74 - 75) und ihre spektroskopische Charakterisierung	85
9.4.	Diskussion der Ergebnisse	88
E	Funktionalisierte Halbsandwichkomplexe	89
10.	Trispyrazolysilyl-Halbsandwich-Komplexe	89
10.1.	Allgemeines	89
10.2.	Spektroskopische Untersuchung der Deprotonierung und Substitution von Pyrazolysilyl-Verbindungen	90
10.3.	Schlussfolgerung	95
F	2-Substituierte Indenyl-Verbindungen	96
11.	2-Substituierte und über Position 2 verbrückte Indenyl-Verbindungen	96
11.1.	Allgemeines	96
11.2.	Synthese von in Position 2 verbrückten Bis(indenyl)-Verbindungen	97
11.3.	Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen	99
11.3.1.	Palladium-katalysierte Synthese der 2-substituierten Indenyl- Verbindungen	99
11.3.2.	Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen über Kumada- Reaktionen	100
11.3.3.	Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen über Grignard- Reaktionen	101
11.4.	Unsymmetrische, unverbrückte Indenyl-Komplexe	102
11.4.1.	Allgemeines	102
11.4.2.	Mehrfach substituierte Indenyl-Derivate	103
11.4.3.	Synthese der unsymmetrischen Komplexe 91 - 93 aus den substituierten Indenyl-Derivaten	104
11.5.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 80 , 81 , 83 - 90	105

	und der Komplexe <u>92</u> - <u>94</u>	
11.6.	Ethenpolymerisation mit den Komplexen <u>92</u> - <u>94</u>	111
11.7.	Ethen/1-Hexen-Copolymerisation mit den Komplexen <u>92</u> - <u>94</u>	112
11.8.	Diskussion der Ergebnisse	114
11.8.1.	Vergleich der Katalysatoraktivitäten von <u>92</u> - <u>94</u> /MAO bei der Ethenhomopolymerisation und der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation	114
11.8.2.	Diskussion der ¹³ C-NMR-Spektren der mit den Komplexen <u>92</u> - <u>94</u> erhaltenen Ethen/1-Hexen-Copolymere	115
11.8.3.	Vergleich der Polymereigenschaften der mit den Komplexen <u>92</u> - <u>94</u> erhaltenen Polyethylene und Ethen/1-Hexen-Copolymere	118
11.9.	Schlussfolgerungen	122
	Experimenteller Teil	123
1.	Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangschemikalien	123
1.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	123
1.2.	Lösungsmittel	123
1.3.	Ausgangschemikalien	123
2.	Physikalisch-chemische Messungen	124
2.1.	NMR-Spektroskopie	124
2.2.	GC/MS-Spektroskopie	124
2.3.	Elementaranalyse	124
2.4.	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	125
2.5.	Viskosimetrie	125
3.	Synthesevorschriften	126
3.1.	Synthese von 3-tert-Butylsalicylaldehyd (<u>1</u>)	126
3.2.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Iodierung der Salicylaldehyd-Derivate <u>2</u> , <u>4</u> und <u>12</u>	126
3.3.	Allgemeine Synthesevorschrift der Phenoxyimin-Verbindungen <u>3</u> , <u>5</u> und <u>8</u> (Sdp. der Amin-Komponente > 110 °C)	127
3.4.	Synthesevorschrift von Phenoxyimin-Verbindungen <u>6</u> , <u>7</u> , <u>9</u> - <u>11</u> , <u>13</u> - <u>18</u> , <u>20</u> (Sdp. der Amin-Komponente < 110°C)	127
3.5.	Synthesevorschrift von Phenoxyimin-Verbindung <u>19</u>	127

3.6.	Synthesevorschrift für die Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe <u>21</u> – <u>30</u>	127
3.7.	Synthese von Indenyllithium	128
3.8.	Allgemeine Synthesevorschrift für die substituierten Indenyl- Verbindungen <u>31</u> , <u>32</u> und <u>33</u>	128
3.9.	Synthesevorschrift für die Fulven-Derivate <u>34</u> , <u>35</u> und <u>36</u>	129
3.10.	Allgemeine Synthesevorschrift für die C1-verbrückten Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen <u>37</u> - <u>39</u>	129
3.11.	Synthesevorschrift für 1-Brom-2-fluorenylethan (<u>40</u>)	129
3.12.	Synthesevorschrift zur Darstellung von Verbindung <u>41</u>	130
3.13.	Allgemeine Synthesevorschrift der indenyl- und fluorenylsubstituierten Phenoxyimin-Verbindungen <u>43</u> - <u>47</u>	130
3.14.	Synthese der dreikernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe <u>48</u> und <u>49</u>	130
3.15.	Polymerisation von Ethen mit einkernigen oder mehrkernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen im 1-Liter-Autoklaven	131
3.16.	Synthesevorschrift für 2-(N-Benzylidenamino)pyridin (<u>50</u>)	131
3.17.	Synthesevorschrift für die Diimin-Derivate <u>51</u> und <u>52</u>	131
3.18.	Synthesevorschrift für Verbindung <u>53</u>	132
3.19.	Synthesevorschrift für Komplex <u>55</u>	132
3.20.	Synthesevorschrift für Komplex <u>56</u>	132
3.21.	Hydrosilylierungsreaktionen von Indenylderivaten bzw. Metallocen- ligandvorstufen mit Hydrogensilanen (<u>57</u> - <u>59</u>)	132
3.22.	Synthese der amido-funktionalisierten Metallocenligandvorstufe <u>61</u>	133
3.23.	Synthese der amido-funktionalisierten Metallocenligandvorstufe <u>62</u>	133
3.24.	Synthese des amido-funktionalisierten Metallocenkomplexes <u>63</u>	133
3.25.	Synthese der Bis- und Tris(pyrazolyl)silyl-Derivate <u>64</u> und <u>65</u> sowie <u>76</u> und <u>77</u>	133
3.26.	Synthese des Bis(benzimidazolyl)silyl-Derivats <u>66</u>	134
3.27.	Synthese von Bis-(2-aminopyridinyl)methylsilan <u>67</u>	134
3.28.	Synthese der Trispyrazolylsilyl-Eisen-Komplexe <u>68</u> - <u>70</u>	134
3.29.	Synthese der Trispyrazolylsilyl-Nickel-Komplexe <u>71</u> und <u>72</u>	135
3.30.	Synthese des Trispyrazolylsilyl-Zirconium-Komplexes <u>73</u>	135
3.31.	Synthese der Trispyrazolylsilyl-Vanadium-Komplexe <u>74</u> und <u>75</u>	135

3.32.	Synthese von Verbindung 78 bzw. Umsetzung der Pyrazolysilyl-Derivate 65 , 76 und 77 mit Kaliumhydrid und Benzylbromid	136
3.33.	Synthesevorschrift für die in Position 2 verbrückten Indenyl-Verbindungen 79 und 80	136
3.34.	Synthesevorschrift für 2-Brominden (81)	136
3.35.	Synthesevorschrift für 2-Phenylinden (83)	137
3.36.	Synthesevorschrift für 2-Allylinden (84)	137
3.37.	Synthesevorschrift für die in Position 2 substituierten Indenyl-Verbindungen 83 , 85 und 86	137
3.38.	Synthesevorschrift für die in Position 1 und 2 disubstituierten Indenyl-Verbindungen 87 und 88	138
3.39.	Synthesevorschrift für die in Position 1, 2 und 3 trisubstituierten Indenyl-Verbindungen 89 und 90	139
3.40.	Synthesevorschrift für die Bis(indenyl)zirconium-Komplexe 91 - 93	139
3.41.	Polymerisation von Ethen mit Komplex 63 und den Bis(indenyl)zirconium-Komplexen 92 - 94	139
3.46.	Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen mit den Bis(indenyl)zirconium-Komplexen 92 - 94	140
	Zusammenfassung	141
	Summary	149
	Literaturverzeichnis	157

Einleitung und Problemstellung

Kunststoffe sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig. Aufgrund ihrer variablen chemischen und physikalischen Eigenschaften und der Umweltverträglichkeit eignen sich Kunststoffe zur Herstellung unterschiedlichster Produkte. So werden Verpackungen, Kunststoffteile für Verkehrsmittel, Folien, Schläuche, Elektronikteile und vieles mehr aus Polyethylen gefertigt. Katalytische Verfahren zur Herstellung von Polymeren wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und verschiedener Copolymere von Ethen mit anderen Olefinen wie 1-Hexen oder 1-Octen sind daher ein wichtiger, wachsender Zweig in der Industrie. Um die industrielle Verwendbarkeit zu optimieren, werden unaufhaltsam neue Katalysatoren für die Polymerherstellung entwickelt. Ein besonderes Interesse gilt dabei den "maßgeschneiderten" Katalysatoren, die Polymere mit ganz speziellen Eigenschaften produzieren. Wirtschaftlich besonders interessant ist z.B. "linear low density polyethene" (LLDPE). Dieses besteht aus Copolymeren, die aus Ethen und kurzkettigen α -Olefinen gebildet werden. LLDPE hat eine geringe Dichte und Kristallinität und eignet sich besser als "high density polyethene" (HDPE) für diverse Herstellungsverfahren der oben genannten Produkte. HDPE hat eine sehr hohe Kristallinität (meist größer als 98%) und ist deshalb schwerer zu verarbeiten als LLDPE. Über 90% aller industriell gefertigten Rohstoffe werden heutzutage mit Katalysatoren hergestellt.

Geschichtlich reicht die industrielle Herstellung von Polyethylen bis in die 30er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. Damals produzierte der britische Konzern Imperial Chemical Industries (ICI) mit Hilfe radikalischer Hochdruckpolymerisation^[1] unter drastischen Reaktionsbedingungen ($p > 1000$ bar, $T > 200^\circ\text{C}$) Polyethylen. Das Ergebnis war ein hochmolekulares, lang- und kurzkettenverzweigtes Polymer niedriger Dichte (LDPE, "low density polyethylene"). Aufgrund ihrer Eigenschaften wurden die Polymere wirtschaftlich immer interessanter, was zur Folge hatte, dass die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet deutlich verstärkt wurden.

Mitte der 50er Jahre gelang einigen Forscherteams ein weiterer Durchbruch bei der Polyethylenherstellung mittels der Phillips-Katalysatoren und der günstigeren und unter schonenderen Bedingungen verwendbaren Ziegler-Natta-Katalysatoren. Beide

Systeme sind heterogen und werden in der Technik bevorzugt eingesetzt, da damit das Problem des "foulings" vermieden wird. "Fouling" nennt man das Anhaften des Polymers an der Reaktorwand, welches die Wärmeabfuhr bei der exothermen Olefinpolymerisation stark behindert. Die meisten der heute produzierten Polyolefine werden daher nach wie vor mit diesen klassischen Katalysatoren hergestellt.

Die Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden etwa zeitgleich von Ziegler^[2-5] und Natta^[6,7] entwickelt und bestehen aus einem Übergangsmetallhalogenid (z.B. TiCl_4 , VCl_4) und einem Aluminiumalkyl (z.B. Trimethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid), das auf einem Träger (z.B. MgCl_2) fixiert ist.

Das Phillips-Katalysatorsystem^[8,9] besteht aus einem oxidischen, anorganischen Träger (z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , Mischoxid), welcher mit Chromsäure dotiert und reduziert wird. Die heterogenen Systeme haben allerdings den Nachteil, dass unterschiedliche polymerisationsaktive Zentren ("multi-site catalysts") vorliegen und somit eine Herstellung maßgeschneiderter Polymere schlecht möglich ist.

Im Jahr 1957 wurde von Breslow, Newburg^[10] und Natta^[11] unabhängig voneinander gezeigt, dass auch Metallocendichloride des Titans und Zirconiums in Verbindung mit Aluminiumalkylen eine geringe Aktivität in der Olefinpolymerisation aufweisen. Allerdings konnte Propen mit diesen Katalysatoren nur zu ataktischem Polypropylen polymerisiert werden.

Erst als Sinn und Kaminsky^[12] 1980 statt Aluminiumalkylen Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator einsetzten, konnten die Aktivitäten dieser Metallocenkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe stark erhöht werden. So erfuhr diese Katalysatorklasse, die lange Zeit unbeachtet blieb, einen enormen Aufschwung. Nun war es auch möglich, Polyethylene mit geringer Kristallinität und Dichte durch Copolymerisation mit länger-kettigen Olefinmonomeren herzustellen (LLDPE).

MAO ist ein partielles Hydrolyseprodukt, das durch kontrollierte Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) entsteht. Es stellt keine einheitliche, definierte Verbindung dar, sondern besteht sowohl aus ketten- und ringförmigen Oligomeren als auch aus käfigförmigen Assoziaten, die teilweise noch freie Trimethylaluminium-Moleküle enthalten (Abb. 1)^[13-16].

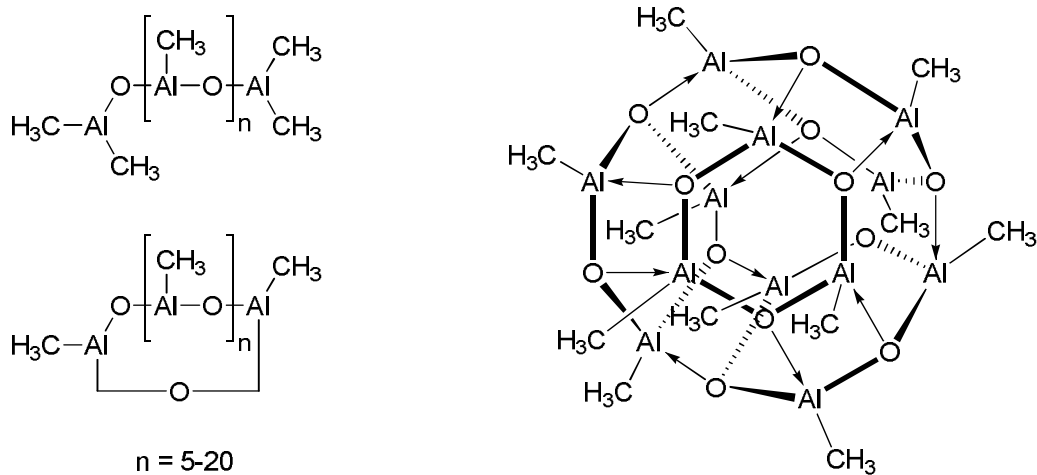


Abb. 1: MAO-Oligomere (links) und MAO-Assoziat (rechts)^[13-16].

Bei der Aktivierung mit MAO wird jeweils einer der beiden Chlorid-Liganden der Metallocendichloride durch eine Methylgruppe substituiert, der andere wird aufgrund der Lewis-Acidität der Aluminiumzentren eliminiert und es entsteht ein Metallocenmethylkation. Ethenmoleküle können sich nun an die freie Koordinationsstelle des Kations anlagern und werden schließlich in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung inseriert. Es entsteht somit auf der Moleküllrückseite erneut eine freie Koordinationsstelle und der Vorgang kann sich wiederholen (Abb. 2).

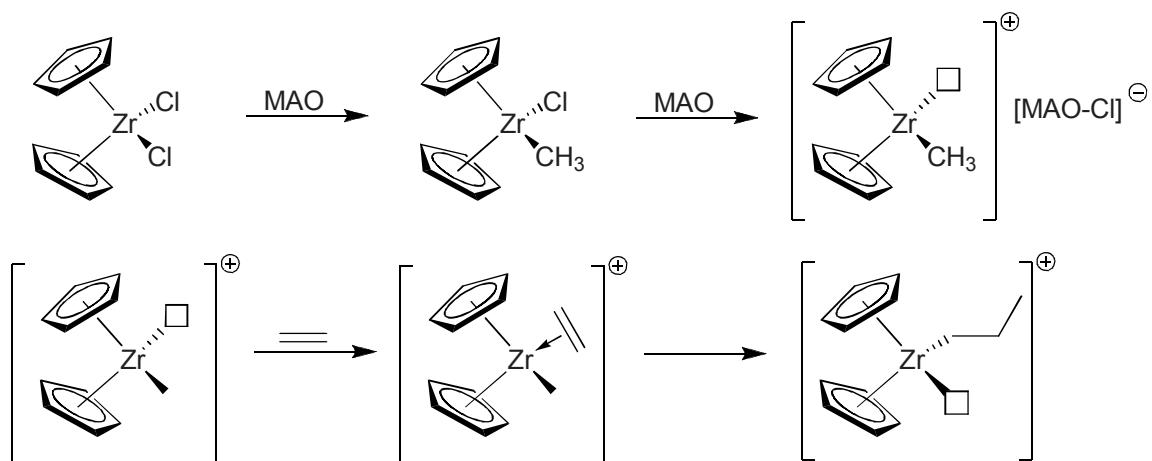


Abb. 2: Mechanismus der Aktivierung von Metallocendichlorid-Komplexen mit MAO (oben) und der anschließenden Anlagerung und Insertion von Ethylen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung (unten).

Bei diesen homogenen Systemen können Struktur-Wirkungsbeziehungen untersucht werden, da definierte Katalysator-Moleküle vorliegen ("single-site catalysts").

In der folgenden Zeit wurden verschiedenste Variationen von Metallocendichlorid-Komplexen hergestellt. Enthalten die Liganden beispielsweise ω -Alkenylfunktionen in der Brücke oder an den Ringsystemen (Abb. 4), sind sie in der Lage, sich nach Aktivierung mit MAO und Vorpolymerisation selbst zu immobilisieren und vermeiden so das in der Technik problematische "fouling"^[17]. Auf ein zusätzliches Trägermaterial kann dabei verzichtet werden.

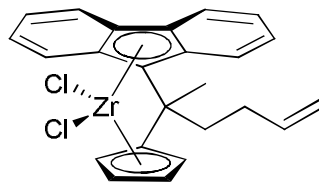


Abb. 3: Metallocen-Komplex mit ω -Alkenylfunktion^[17].

Daneben können sich aus solchen Komplexen auch Metallacyklen bilden (Abb. 3)^[18], die wiederum nach Aktivierung mit MAO zur Selbstimmobilisierung imstande sind^[17,19-21]. Eine Vorpolymerisation ist hier nicht mehr nötig.

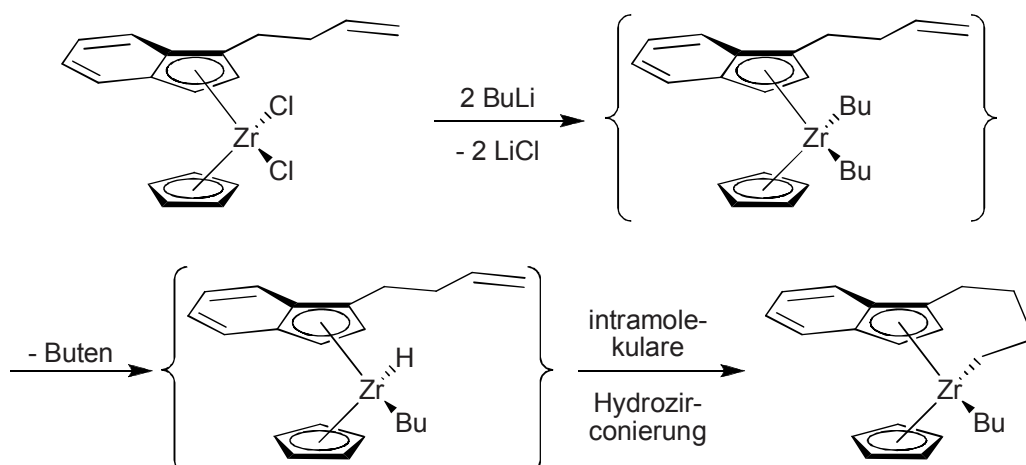


Abb. 4: Synthese eines Metallacyclus durch intramolekulare Hydrozirconierung^[18].

Bisindenylzirconiumkomplexe, die in 2-Position substituiert bzw. über Position 2 verbrückt sind, stellten sich als besonders geeignet für Copolymerisationen heraus^[22-26]. In Bezug auf den Einbau von Comonomeren in das jeweilige Polymer zeigen verbrückte Metallocen-Komplexe im Vergleich zu den unverbrückten erhöhte Tendenzen^[22,23]. Dies liegt darin begründet, dass die Brücke dafür sorgt, dass der Öffnungswinkel größer wird und dadurch das Metallzentrum für sperrige α -Olefine, wie z.B. 1-Hexen, besser zugänglich wird. Bei unverbrückten Metallocenkomplexen dieser Art ist die Vorhersage, inwieweit der Einbau des Comonomers hoch oder niedrig ist, anhand der Substituenten nicht so leicht zu treffen.

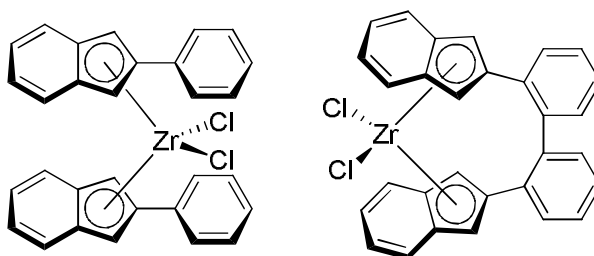


Abb. 5: In 2-Position substituierte und verbrückte Metallocen-Komplexe^[23].

Polymere, die durch Copolymerisation gewonnen werden, besitzen eine geringere Kristallinität und Dichte im Vergleich zu Homopolyethylenen. Diese Polymere sind besser verarbeitbar und daher interessant für die Industrie.

Im Jahr 1998, führten Brookhart^[27,28] und Gibson^[29,30] nahezu gleichzeitig die 2,6-Diiminopyridin-Übergangsmetall-Komplexe (Abb. 6) ein. Die bereits 1974 von Alyea und Merrell^[31] beschriebenen Komplexe wurden erstmals mit MAO aktiviert und zeigten eine hohe Aktivität in der Ethenpolymerisation und Ethenoligomerisation. Die aktivsten Komplexe enthalten Eisen als Zentralmetall.

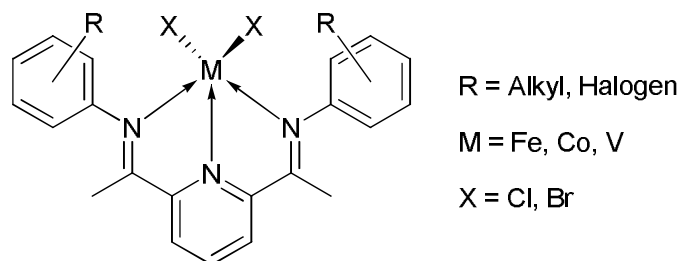


Abb. 6: Allgemeine Struktur der 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexe.

Die Diiminopyridin-Eisen-Komplexe werden heute als echte Alternative zu den Ziegler-Natta- und Metallocenkatalysatoren gesehen. Leider zeigen sie keine Tendenz zur Copolymerisation und liefern streng lineare Polyethylene.

Eine der neuesten Gruppen von Katalysatoren sind die 1998 von Fujita ^[32-38] beschriebenen Bis(phenoxyimin)-Zirconiumdichlorid-Komplexe (FI-Komplexe) (Abb. 7).

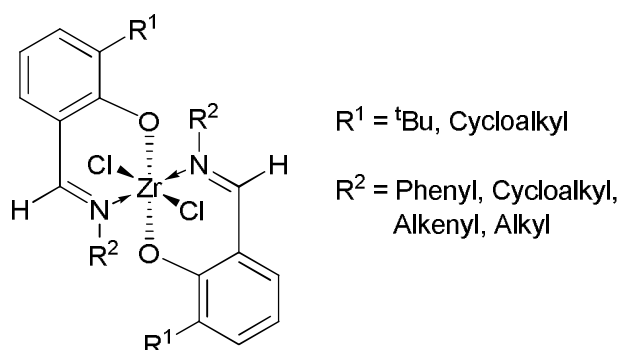


Abb. 7: Allgemeine Struktur eines Phenoxyimin-Zirconium-Komplexes.

Bei den Komplexen mit frühen Übergangsmetallen, die ausschließlich Polymere produzieren, wird Zirconium wegen seiner Polymerisationsaktivität für die kommerzielle Polyolefin-Herstellung gegenüber Titan und Hafnium bevorzugt. Es werden aber auch Vanadium-, Eisen- und Nickel-Komplexe, die überwiegend Oligomere liefern^[39], als Zentralmetall eingesetzt. Sowohl Metallocen-Komplexe, als auch Phenoxyimin-Komplexe mit Zirconium als Zentralmetall weisen hohe Aktivitäten auf.

Angetrieben von dem Wunsch der Industrie, eine größere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu erhalten, geht die Suche nach hochaktiven, selektiven und gegenüber vielen funktionellen Gruppen toleranten Katalysatorsystemen immer schneller voran. Metallocenkatalysatoren zeigen beispielsweise eine hohe Aktivität und können durch gezielte Veränderungen an der Ligandstruktur gut für zielgerichtete Synthesen der Polymere eingesetzt werden. Außerdem wird in der Technik viel Wert darauf gelegt, dass die entstandenen Polymere einfach zu verarbeiten sind.

Polyolefine mit breiter oder bimodaler Molekulargewichtsverteilung sind einfacher zu handhaben, als Polymere mit einer engen Verteilung, die so hochmolekular sind, dass die Verarbeitung aus der Schmelze Probleme bereitet. Daher gilt es, spezielle Katalysatoren herzustellen, die Polyethylene mit der gewünschten Verteilung produzieren können.

Zusätzlich erscheint es attraktiv, positive Eigenschaften von unterschiedlichen Ligandentypen in einem System zu vereinen.

Ein Konzept, dies zu erreichen, stellt die Synthese mehrkerniger Komplexe durch Verknüpfung verschiedener Ligandentypen (z.B. Phenoxyimin-Liganden kombiniert mit Metallocen-Komplexvorstufen^[40]) dar, bei denen die Metallzentren ausreichend weit voneinander entfernt liegen. In der Literatur sind bislang nur wenige Beispiele für mehrkernige Polymerisationskatalysatoren bekannt^[40-44]. Nach der Aktivierung mit MAO sollen die Metallzentren dieser mehrkernigen Komplexe Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen produzieren und auf diese Art Polyethylene mit breiten oder bimodalen Molmassenverteilungen zugänglich machen.

Neben den mehrkernigen Polymerisationskatalysatoren können multimodale Molekulargewichtsverteilungen auch mit Hilfe von Komplexen erreicht werden, die bei der Aktivierung mit MAO unsymmetrisch werden^[42,45]. Ein Beispiel dafür sind 1,2-Bis(benzimidazolyl)-Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen^[45].

Ein anderer Weg Polyolefine, die besser zur Verarbeitung geeignet sind, zu erhalten, besteht in der Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen (z.B. 1-Hexen). Für die Copolymerisation geeignete Komplexe sind die in 2-Position substituierten Bisindenylzirconium-Komplexe. Durch die Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen

werden viele kurzkettenige Verzweigungen in das Polyethylen eingeführt und dadurch "linear low density polyethylene" erhalten^[46].

Diese Überlegungen führten zu folgenden Aufgabenstellungen:

- ❖ Synthese von Bis(phenoxyimin)zirconium-Komplexen und Zirconocen-Komplexen
- ❖ Synthese mehrkerniger Komplexe durch Kombination zweier Ligandsysteme
- ❖ Synthese von Amino-Silyl-Komplexen, die bei der Aktivierung mit MAO unsymmetrisch werden
- ❖ Einsatz der synthetisierten Komplexe in der homogenen Ethenpolymerisation
- ❖ Charakterisierung der erhaltenen Polymere
- ❖ Diskussion von Struktur-Wirkungsprinzipien
- ❖ Synthese von in 2-Position substituierten bzw. verbrückten Bisindenylzirconium-Komplexen
- ❖ Verwendung der synthetisierten Komplexe in der homogenen Ethenpolymerisation und der homogenen Ethen/1-Hexen-Copolymerisation
- ❖ Charakterisierung der erhaltenen Polymere
- ❖ Vergleich der Eigenschaften von Polyethylenen, die aus der Ethenpolymerisation und der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation erhalten wurden.

Allgemeiner Teil

A Mehrkernige Zirconium-Komplexe mit Phenoxyiminliganden und Metallocenresten

1. Phenoxyimin-Verbindungen und ihre Zirconium-Komplexe

1.1. Allgemeines

Phenoxyimin-Komplexe, kurz FI-Komplexe, wurden zuerst von der Gruppe von Fujita beschrieben^[32-38]. Die Bezeichnung FI-Komplexe ergibt sich dabei aus der japanischen Aussprache von "Phenoxyimin" (**F**enokishi-**I**min Haiishi), steht aber auch für "**F**ujita group **I**nvented catalysts". Fujita suchte nach Liganden, die

- a) elektronisch "flexibel" sind, d. h. sie müssen die Elektronendichte eines π -gebundenen Olefins aufnehmen und bei dessen Insertion wieder abgeben können, um die Metallzentren zur Polymerisation von Olefinen zu befähigen^[38].
- b) bevorzugt eine asymmetrische Chelatstruktur aufweisen, um Polymere mit neuartigen Eigenschaften zu erhalten.

Beide Bedingungen sind für Phenoxyimin-Verbindungen, die durch Kondensation von substituierten Salicylaldehyden mit Aminen zugänglich sind, erfüllt.

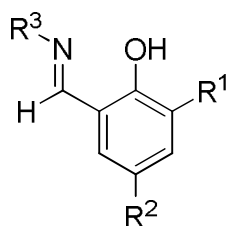


Abb. 8: Allgemeiner Aufbau von Phenoxyimin-Verbindungen.

Modifikationen sind in drei Positionen möglich. Die Sperrigkeit des Substituenten R^1 ist in hohem Maße für die Polymerisationsaktivität des jeweiligen Zirconium-Komplexes entscheidend. Als besonders geeignet erwiesen sich Cumyl-, Adamantyl- und tert-Butylreste. Wenig Einfluss auf die Aktivität, dafür aber auf das Molekulargewicht der resultierenden Polymere, hat dagegen der Substituent R^2 in para-Position zur

phenolischen Hydroxygruppe. Zur Kondensation können sowohl aromatische als auch aliphatische Amine (R^3) eingesetzt werden.

Die Phenoxyimin-Verbindungen sollten sowohl für Sonogashira-Kupplungsreaktionen^[40], als auch für Heck-Kupplungsreaktionen verwendet werden. Dazu müssen Halogen-Substituenten in das Phenoxyimin-Ligandgerüst eingeführt werden.

1.2. Synthese der potentiellen Ligandvorstufen

1.2.1. Synthese substituierter Salicylaldehyde

Um 3-substituierte Salicylaldehyde zu erhalten werden zunächst Phenole, die an einer der beiden ortho-Positionen keine Substituenten tragen, mit Grignard-Reagenzien in Tetrahydrofuran deprotoniert. Die anschließende Reaktion mit Paraformaldehyd in Toluol führt nach der Hydrolyse zu den gewünschten Salicylaldehyden^[36].

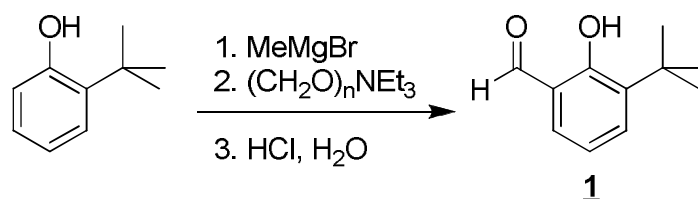


Abb. 9: Synthese substituierter Salicylaldehyde.

1.2.2. Synthese von Phenoxyimin-Verbindungen

Die Synthese von Phenoxyimin-Verbindungen kann auf zwei Arten erfolgen:

1. Die Kondensationsreaktion aus einem Äquivalent eines substituierten Salicylaldehyd-Derivats mit einem Äquivalent eines aliphatischen oder aromatischen Amins in Toluol unter Rückfluss ergibt unter azeotroper Wasserabscheidung das entsprechende Phenoxyimin in Ausbeuten von 78 - 90%^[40].
2. Ein Äquivalent substituiertes Salicylaldehyd-Derivat wird in Toluol bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Molekularsieb (3Å) mit einem geringen Überschuss eines aliphatischen oder aromatischen Amins umgesetzt. Die Ausbeuten dieser Reaktion liegen zwischen 85 und 98%.

Die zuletzt genannte Methode ist schonender und produziert weniger unerwünschte Nebenprodukte.

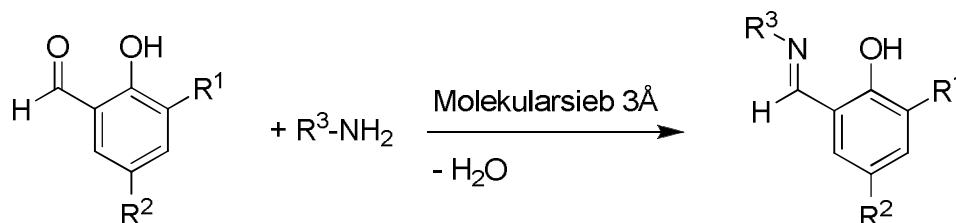


Abb. 10: Allgemeine Synthese von Phenoxyimin-Verbindungen.

1.2.3. Einführung von Iodsubstituenten

Zur Einführung eines Iodsubstituenten am Kohlenstoffatom C⁵ von 3-tert-Butylsalicylaldehyd (**1**) wird dieser mit Benzyltrimethylammonium-dichloriodat in Methanol zu 3-tert-Butyl-5-iodsalicylaldehyd (**2**) umgesetzt^[47]. Die Ausbeute beträgt bis zu 50%.

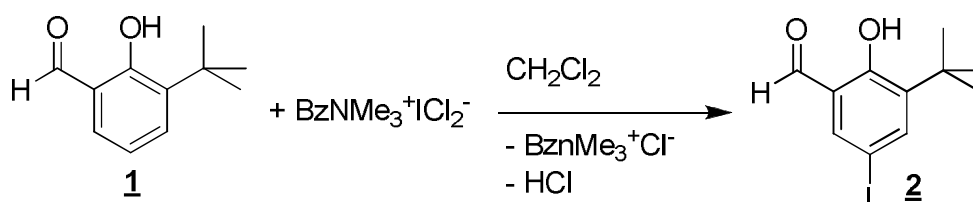


Abb. 11: Synthese von 3-tert-Butyl-5-iodsalicylaldehyd (**2**).

Eine zweite Möglichkeit, Iodsubstituenten einzuführen, besteht darin, bereits synthetisierte Phenoxyimin-Verbindungen mit Benzyltrimethylammonium-dichloriodat umzusetzen^[47]. Die Ausbeuten liegen bei etwa 95%.

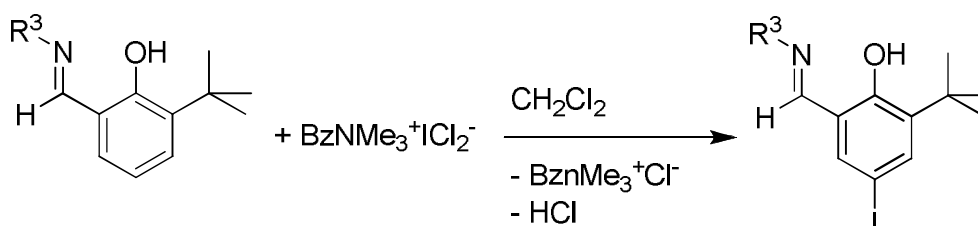


Abb. 12: Iodierung von Phenoxyimin-Verbindungen.

Die Iodierung von Phenoxyiminverbindungen funktioniert nur dann, wenn der Substituent an der R³-Position gesättigt ist, ansonsten werden dort vorhandene Doppelbindungen iodiert. Die Verbindungen **4** und **12** wurde auf diesem Weg hergestellt.

1.2.4. Darstellung von verbrückten Phenoxyimin-Verbindungen

Phenoxyimin-Verbindungen können auch über die Stickstoff-Atome verbrückt werden. Dazu werden zwei Äquivalente 3-tert-Butylsalicylaldehyd mit einem Äquivalent 1,2-Diaminoethan zum potentiell vierzähligen Liganden **19** umgesetzt.

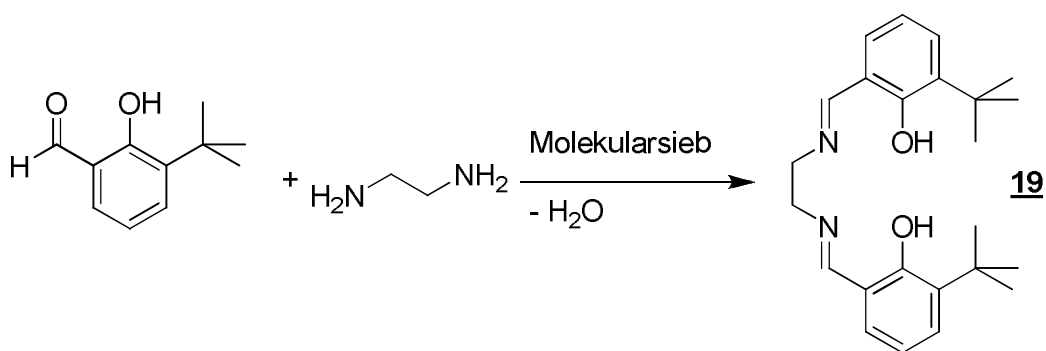


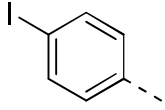
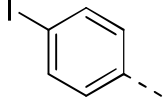
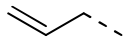
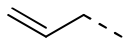
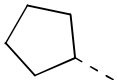
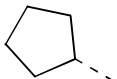
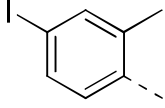
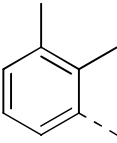
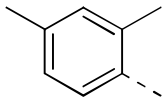
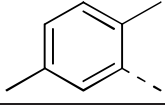
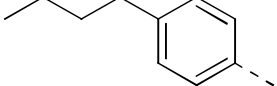
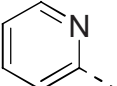
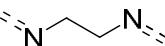
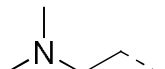
Abb. 13: Darstellung der verbrückten Phenoxyimin-Verbindung **19**.

Insgesamt wurden 21 Phenoxyimin-Verbindungen synthetisiert (s. Tab. 1).

Tab. 1: Übersicht über die synthetisierten Phenoxyimin-Verbindungen **3** - **20**.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
3 ^[48]	^t Bu	H	
4 ^[40]	^t Bu	I	
5 ^[34]	^t Bu	H	
6	^t Bu	I	

Fortsetzung **Tab. 1:**

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
<u>7</u> ^[40]	^t Bu	H	
<u>8</u>	^t Bu	I	
<u>9</u>	^t Bu	H	
<u>10</u>	^t Bu	I	
<u>11</u> ^[49]	^t Bu	H	
<u>12</u> ^[40]	^t Bu	I	
<u>13</u> ^[40]	^t Bu	H	
<u>14</u>	^t Bu	I	
<u>15</u>	^t Bu	I	
<u>16</u>	^t Bu	I	
<u>17</u>	^t Bu	I	
<u>18</u>	^t Bu	H	
<u>19</u> ^[50]	^t Bu	H	
<u>20</u>	^t Bu	H	

Verbindung 20 ist wegen der endständigen Dimethylamino-Gruppe so instabil, dass keine weiteren Untersuchungen oder Reaktionen möglich waren.

1.3. Synthese von Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen

1.3.1. Allgemeines

Um die entsprechenden Zirconium-Komplexe aus den Phenoxyimin-Verbindungen zu erhalten, werden deren Hydroxygruppen deprotoniert und die Phenolatsalze anschließend mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Das Zentralmetall in den erhaltenen Komplexen ist verzerrt oktaedrisch von zwei Phenoxyimin-Liganden und zwei Chloro-Liganden umgeben.

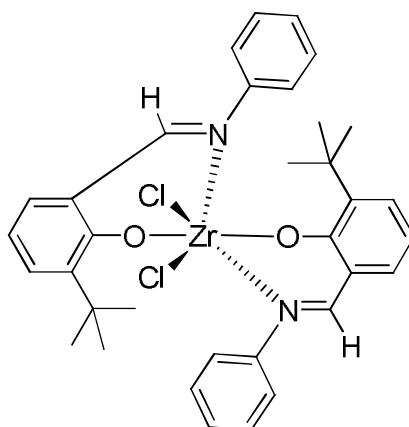


Abb. 14: Energetisch günstigstes Isomer des gezeigten Phenoxyimin-Zirconium-Komplexes^[33].

Es gibt insgesamt fünf mögliche Isomere der in Abb. 14 gezeigten Stammverbindung. Die Bildungsenergien wurden von der Gruppe um Fujita für alle fünf Isomere berechnet^[33].

Tab. 2: Berechnete Bildungsenergien für die Isomere des in Abb. 18 gezeigten Zirconium-Komplexes^[33].

Isomer	Konfiguration von			Bildungsenergie [kJ/mol] (normiert auf Isomer A)
	N zu N	O zu O	Cl zu Cl	
A	cis	trans	cis	0
B	trans	cis	cis	25.3
C	cis	cis	cis	19.5
D	cis	cis	trans	33.3
E	trans	trans	trans	37.3

Isomer A ist das energetisch günstigste. Sowohl die beiden Stickstoffatome, als auch die beiden Chloratome stehen in diesem Isomer in cis-Konfiguration zueinander, während die beiden Sauerstoffatome in trans-Konfiguration zueinander stehen. Die cis-Konfiguration der Chloro-Liganden ist Voraussetzung für eine Polymerisationsaktivität der mit MAO aktivierten Komplexe und wird in den drei energetisch günstigsten Isomeren eingenommen.

1.3.2. Synthese

Die in Kapitel 1.2. beschriebenen Phenoxyimin-Verbindungen werden mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert und mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Die Ausbeuten der Phenoxyimin-Komplexe liegen zwischen 10 und 85%, wobei die niedrigen Ausbeuten im Fall des Komplexes **21** darauf zurückzuführen sind, dass dieser sehr leicht hydrolysiert.

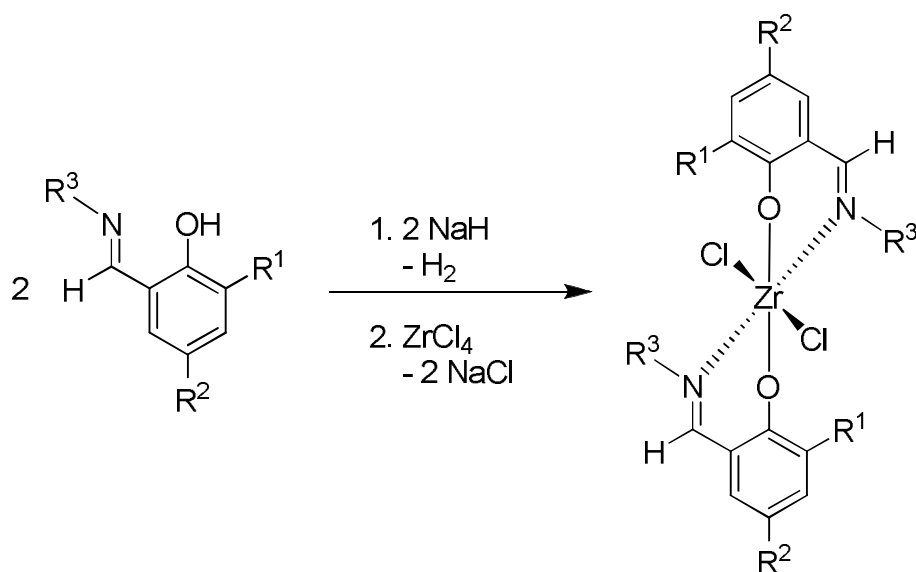
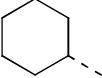
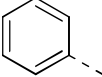
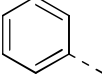
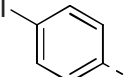
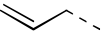
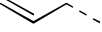
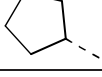
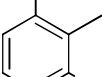
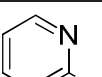
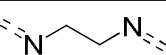


Abb. 15: Synthese von Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen.

Es wurden zehn Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe synthetisiert, von denen drei bereits bekannt waren (s. Tab. 3).

Tab. 3: Übersicht über die synthetisierten Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
<u>21</u> ^[48]	^t Bu	H	
<u>22</u> ^[34]	^t Bu	H	
<u>23</u>	^t Bu	I	
<u>24</u>	^t Bu	I	
<u>25</u>	^t Bu	H	
<u>26</u>	^t Bu	I	
<u>27</u> ^[40]	^t Bu	I	
<u>28</u>	^t Bu	I	
<u>29</u>	^t Bu	H	
<u>30</u>	^t Bu	H	

1.4. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 1 - 30

Die synthetisierten Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe wurden massenspektrometrisch sowie mittels Elementaranalyse charakterisiert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen konnten aufgrund der teils geringen Löslichkeit der Komplexe in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln nicht an allen Komplexen vorgenommen werden. Es erwies sich aus demselben Grund als schwierig, geeignete $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu erhalten. Die Phenoxyimin-Ligandvorstufen wurden mittels GC/MS, $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ charakterisiert.

Nachfolgend soll das Massenspektrum und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes 25 näher erläutert werden.

Das Massenspektrum des allylsubstituierten Komplexes 25 (Abb. 16) zeigt das Molekülion bei $m/z = 594$. Die Abspaltung eines HCl -Moleküls führt zu $m/z = 557$, der weitere Verlust einer Methylgruppe liefert den Basispeak bei $m/z = 541$.

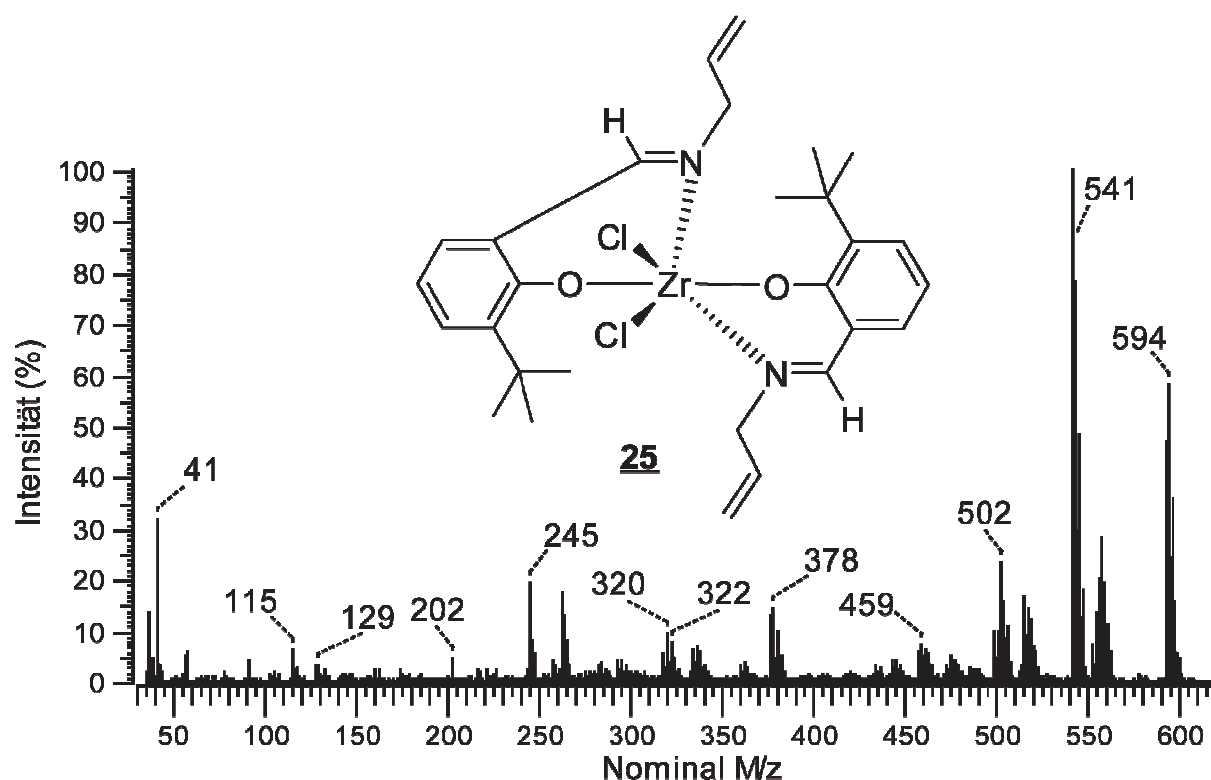


Abb. 16: Massenspektrum von Komplex 25.

Im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der freien Ligandvorstufe 9 ist zu erkennen, dass die phenolische OH -Gruppe nicht mehr im Spektrum zu sehen ist. Dies ist ein

deutliches Indiz dafür, dass die Komplexbildung von Komplex **25** stattgefunden hat. Das Multiplett bei $\delta = 5,59 - 5,77$ ppm ist dem Proton am Kohlenstoffatom C⁷ der aliphatischen Seitenkette zuzurechnen. Das Lösungsmittelsignal erscheint bei $\delta = 5,32$ ppm Die beiden Protonen am Kohlenstoffatom C⁸ liefern das Multiplett bei $\delta = 4,94 - 5,07$ ppm und die beiden Protonen am Kohlenstoffatom C⁶ sind durch ein Multiplett bei $\delta = 4,04 - 4,37$ ppm zu erkennen. Das Proton der Iminogruppe zeigt bei $\delta = 8,22$ ppm ein Singulett. Die beiden doppelten Dubletts bei $\delta = 7,59$ und $\delta = 7,26$ ppm sind den Protonen an den Kohlenstoffatomen C² und C⁴ des Salicylaldehydringes zuzuordnen. Das Proton am Kohlenstoff C³ findet sich als Tripletts bei $\delta = 6,95$ ppm. Die Protonen der tert-Butylgruppe erscheinen bei $\delta = 1,50$ ppm.

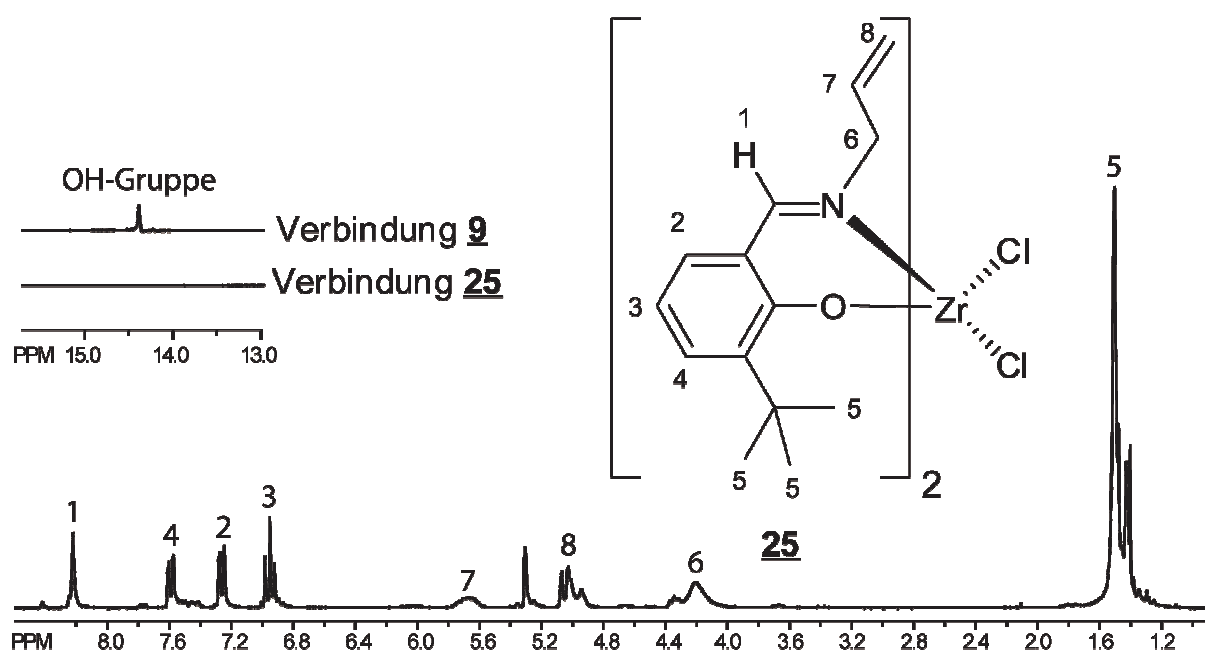
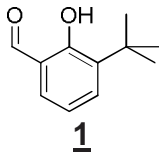
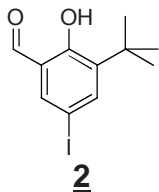
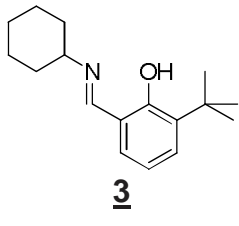
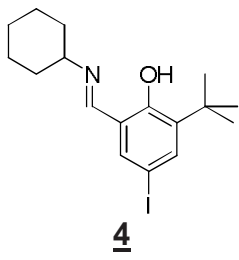
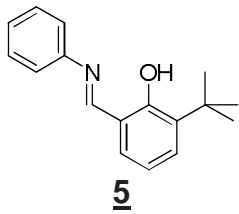
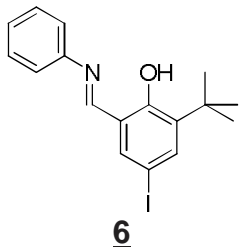
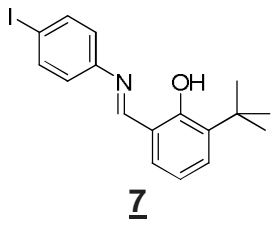
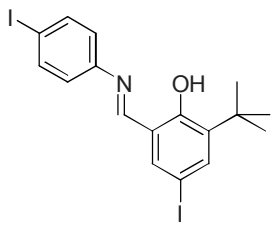
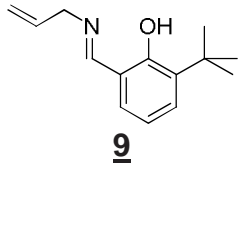
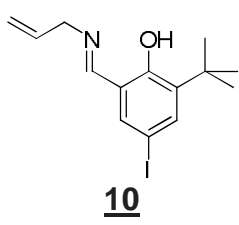
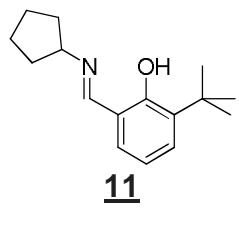


Abb. 17: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **25**.

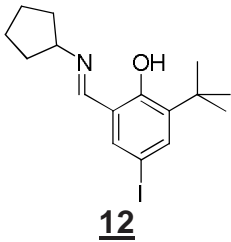
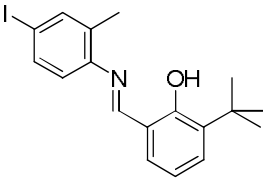
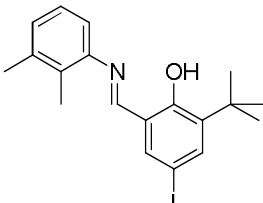
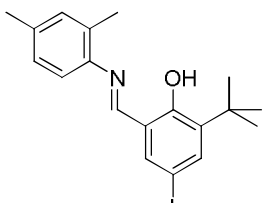
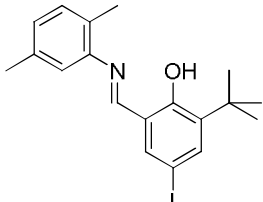
Tab. 4: NMR- und MS-Daten der Ligandvorstufen **1** - **20**.

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 1	11,84 s (1H, OH) 9,72 s (1H, O=C-H) 7,43 - 7,47 m (1H, Ar-H) 7,25 - 7,29 m (1H, Ar-H) 6,86 t (1H, Ar-H) 1,38 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	197,2 (O=C-H) 161,1; 138,0; 120,7 (C _q) 134,1; 132,0; 119,3 (Ar-CH) 34,8 (C _q) 29,2 (^t Bu-CH ₃)	178 M ⁺ (26) 163 M - Me (100) 135 M - C ₃ H ₇ (39)
 2	11,82 s (1H, OH) 9,85 s (1H, O=C-H) 7,52 d (1H, Ar-H) 7,38 d (1H, Ar-H) 1,42 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	197,1 (O=C-H) 161,2; 138,2; 120,6 (C _q) 134,1; 132,0 (Ar-CH) 74,7 (C _q , C-I); 34,8 (C _q) 29,2 (^t Bu-CH ₃)	304 M ⁺ (65) 289 M - Me (100) 261 M - C ₃ H ₇ (40)
 3	14,28 s (br, 1H, OH) 8,37 s (1H, N=C-H) 7,32 dd (1H, Ar-H) 7,11 dd (1H, Ar-H) 6,81 t (1H, Ar-H) 3,18 - 3,23 m (1H, N-CH) 1,36 - 1,86 m (10H, CH ₂) 1,47 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	163,0 (N=C-H) 160,7; 137,4; 118,8 (C _q) 129,4; 129,1; 117,6 (Ar-CH) 67,5 (N-CH) 34,8 (C _q) 34,3 (2C); 25,5; 24,5 (2C) (CH ₂) 29,4 (^t Bu-CH ₃)	259 M ⁺ (70) 244 M - Me (96) 216 M - C ₃ H ₇ (100)
 4	14,36 s (br, 1H, OH) 8,24 s (1H, N=C-H) 7,51 d (1H, Ar-H) 7,38 d (1H, Ar-H) 3,15 - 3,27 m (1H, N-CH) 1,27 - 1,84 m (10H, CH ₂) 1,40 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	161,6 (N=C-H) 160,7; 140,5; 120,8; 79,0 (C _q) 140,0; 137,6 (Ar-CH) 67,4 (N-CH); 34,9 (C _q) 34,3 (2C); 24,4; 22,4 (2C) (CH ₂) 29,0 (^t Bu-CH ₃)	385 M ⁺ (100) 370 M - Me (53) 342 M - C ₃ H ₇ (78) 259 M - I (39)
 5	13,97 s (br, 1H, OH) 8,64 s (1H, N=C-H) 7,42 - 7,46 m (3H, Ar-H) 7,26 - 7,33 m (4H, Ar-H) 6,91 t (1H, Ar-H) 1,54 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	163,4 (N=C-H) 160,6; 148,4; 137,7; 119,1 (C _q) 130,7; 130,7; 130,4; 129,4; 126,8; 121,2; 118,4; 118,3 (Ar-CH) 35,0 (C _q); 29,4 (^t Bu-CH ₃)	253 M ⁺ (57) 238 M - Me (100) 210 M - C ₃ H ₇ (91)
 6	13,95 s (br, 1H, OH) 8,52 s (1H, N=C-H) 7,55 dd (2H, Ar-H) 7,37 - 7,45 m (2H, Ar-H) 7,23 - 7,32 m (3H, Ar-H) 1,42 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	162,2 (N=C-H) 160,8; 148,3; 141,1 (C _q) 139,2; 139,1; 129,9 (2C); 127,6; 121,6 (2C) (Ar-CH) 80,2 (C-I) 35,5 (C _q) 29,6 (^t Bu-CH ₃)	379 M ⁺ (1) 364 M - Me (2) 336 M - C ₃ H ₇ (3) 77 Phe (100)

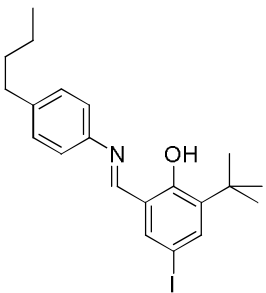
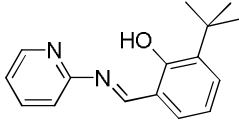
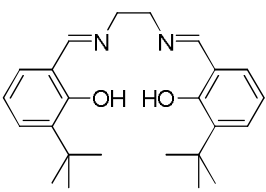
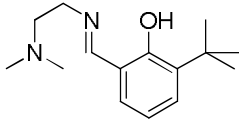
Fortsetzung Tab. 4:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 7	13,67 s (br, 1H, OH) 8,58 s (1H, N=C-H) 7,70 - 7,73 m (2H, Ar-H) 7,39 dd (1H, Ar-H) 7,23 dd (1H, Ar-H) 7,01 - 7,04 m (2H, Ar-H) 6,87 t (1H, Ar-H) 1,45 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	163,7 (N=C-H) 160,5; 148,1; 137,7; 118,9; 91,3 (C _q) 138,4; 130,8; 130,7 (2C); 123,2; 118,5 (2C) (Ar-CH) 34,9 (C _q) 29,3 (^t Bu-CH ₃)	379 M ⁺ (66) 364 M - Me (100) 336 M - C ₃ H ₇ (79)
 8	13,71 s (br, 1H, OH) 8,48 s (1H, N=C-H) 7,68 - 7,73 m (2H, Ar-H) 7,54 dd (1H, Ar-H) 7,23 dd (1H, Ar-H) 6,97 - 7,02 m (2H, Ar-H) 1,41 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	162,0 (N=C-H) 160,3; 147,5; 140,7; 121,0; 91,9; 80,0 (C _q) 139,1; 138,7; 138,5 (2C); 123,1 (2C) (Ar-CH) 35,0 (C _q) 29,1 (^t Bu-CH ₃)	505 M ⁺ (100) 490 M - Me (56) 462 M - C ₃ H ₇ (54)
 9	14,24 s (br, 1H, OH) 8,40 s (1H, N=C-H) 7,50 d (1H, Ar-H) 7,22 d (1H, Ar-H) 6,98 t (1H, Ar-H) 6,06 - 6,21 m (1H, =CH) 5,35 m (2H, =CH ₂) 4,28 m (2H, CH ₂) 1,68 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	166,5 (N=C-H) 160,7; 137,5; 118,9 (C _q) 135,8 (CH) 129,9; 129,6; 118,1 (Ar-CH) 116,6 (=CH ₂) 61,4 (CH ₂) 35,1 (C _q) 29,7 (^t Bu-CH ₃)	217 M ⁺ (52) 202 M - Me (100) 174 M - C ₃ H ₇ (85)
 10	13,5 s (br, 1H, OH) 8,30 s (1H, N=C-H) 7,54 d (1H, Ar-H) 7,43 d (1H, Ar-H) 6,06 - 6,21 m (1H, =CH) 5,43 m (2H =CH ₂) 4,35 m (2H, CH ₂) 1,38 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	166,8 (N=C-H) 160,0; 140,6; 120,4 (C _q) 138,6 (=CH) 129,7; 128,9 (Ar-H) 117,5 (=CH ₂) 79,6 (C-I); 35,0 (C _q) 29,1 (^t Bu-CH ₃)	343 M ⁺ (49) 328 M - Me (29) 300 M - C ₃ H ₇ (40) 217 M - I (9)
 11	14,14 s (br, 1H, OH) 8,33 s (1H, N=C-H) 7,29 dd (1H, Ar-H) 7,07 dd (1H, Ar-H) 6,78 t (1H, Ar-H) 3,74 quin (1H, N-CH) 1,62-2,01 m (8H, CH ₂) 1,43 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	163,5 (N=C-H) 160,9; 137,8 (C _q) 129,8; 129,5 (Ar-CH) 119,2 (C _q); 118,1 (Ar-CH) 70,6 (CH) 35,2 (2C) (CH ₂) 30,0 (C _q) 29,8 (^t Bu-CH ₃) 24,9 (2C) (CH ₂)	245 M ⁺ (62) 230 M - Me (100) 202 M - C ₃ H ₇ (97)

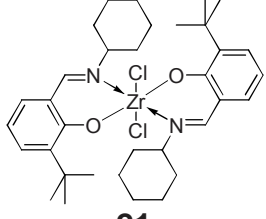
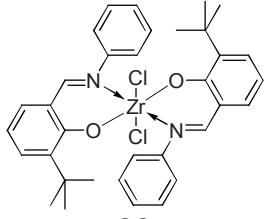
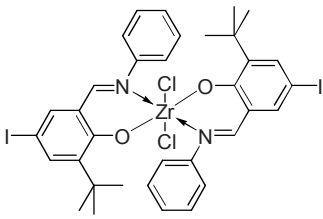
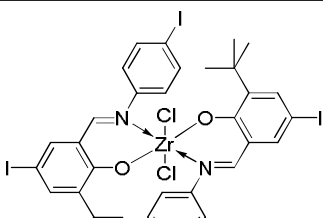
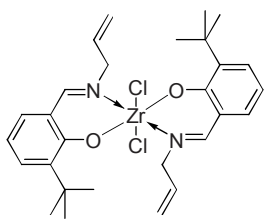
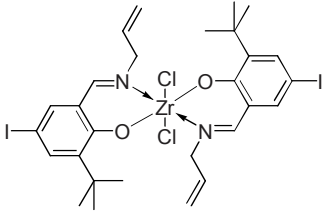
Fortsetzung Tab. 4:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 <p>12</p>	14,23 s (1H, OH) 8,22 s (1H, N=C-H) 7,48 d (1H, Ar-H) 7,36 d (1H, Ar-H) 3,74 quin. (1H, N-CH) 1,60 - 2,00 m (8H, CH ₂) 1,39 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	162,1 (N=C-H) 160,9; 140,8 (C _q) 137,4; 137,4 (Ar-CH) 121,2 (C _q); 79,5 (C-l) 70,4 (CH); 35,5 (C _q) 35,2 (2C) (CH ₂) 29,6 (^t Bu-CH ₃) 25,0 (2C) (CH ₂)	371 M ⁺ (100) 356 M - Me (81) 328 M - C ₃ H ₇ (87) 244 M - I (6)
 <p>13</p>	13,64 s (br, 1H, OH) 8,53 s (1H, N=C-H) 7,54 - 7,60 m (2H, Ar-H) 7,42 dd (1H, Ar-H) 7,35 dd (1H, Ar-H) 6,80 - 6,92 m (2H, Ar-H) 2,37 s (3H, Ar-CH ₃) 1,40 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	163,4 (N=C-H) 160,6; 147,3; 137,7; 134,8; 119,1; 91,2 (C _q) 139,4; 136,0; 130,8; 130,7; 119,7; 118,5 (Ar-CH) 34,9 (C _q); 29,4 (^t Bu-CH ₃) 18,0 (Ar-CH)	393 M ⁺ (100) 378 M - Me (83) 350 M - C ₃ H ₇ (75)
 <p>14</p>	14,04 s (1H, OH) 8,40 s (1H, N=C-H) 7,57 d (1H, Ar-H) 7,52 d (1H, Ar-H) 7,06 - 7,15 m (2H, Ar-H) 6,85 - 6,88 m (1H, Ar-H) 2,32 s (3H, CH ₃) 2,29 s (3H, CH ₃) 1,42 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	161,6 (N=C-H) 160,4; 147,3; 140,6; 137,9; 130,7; 121,4 (C _q) 138,6; 138,5; 128,5; 126,3; 115,9 (Ar-CH) 79,7 (C-l) 35,1 (C _q) 29,2 (^t Bu-CH ₃)	407 M ⁺ (100) 392 M - Me (63) 363 M - C ₃ H ₇ (62)
 <p>15</p>	14,18 s (1H, OH) 8,46 s (1H, N=C-H) 7,58 d (1H, Ar-H) 7,53 d (1H, Ar-H) 6,97 - 7,10 m (3H, Ar-H) 2,38 s (3H, CH ₃) 2,34 s (3H, CH ₃) 1,44 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	161,1 (N=C-H) 160,4; 147,0; 140,6; 137,3; 129,7; 122,4 (C _q) 138,5; 138,5; 129,6; 127,2; 116,8 (Ar-CH) 79,7 (C-l) 35,1 (C _q) 29,1 (^t Bu-CH ₃)	407 M ⁺ (100) 392 M - Me (63) 363 M - C ₃ H ₇ (72)
 <p>16</p>	14,10 s (1H, OH) 8,46 s (1H, N=C-H) 7,56 dd (1H, Ar-H) 7,14 d (1H, Ar-H) 7,00 d (3H, Ar-H) 6,88 s (1H, Ar-H) 2,35 s (3H, CH ₃) 1,43 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	161,1 (N=C-H) 160,4; 146,7; 140,7; 136,7; 129,3; 121,4 (C _q) 138,5; 138,5; 130,5; 127,7; 118,4 (Ar-CH) 79,7 (C-l) 35,1 (C _q) 29,1 (^t Bu-CH ₃)	407 M ⁺ (100) 392 M - Me (63) 363 M - C ₃ H ₇ (72)

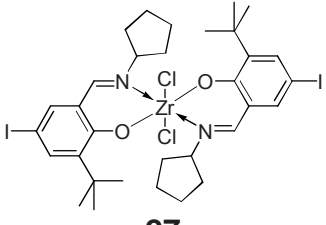
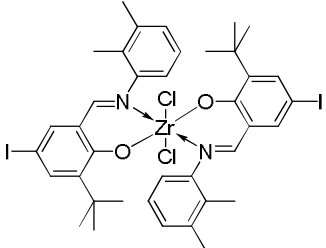
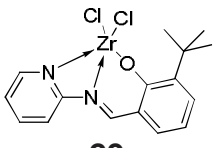
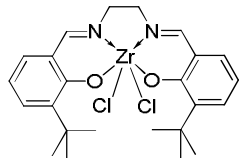
Fortsetzung Tab. 4:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 17	14,11 s (1H, OH) 8,50 s (1H, N=C-H) 7,56 d (1H, Ar-H) 7,51 d (1H, Ar-H) 7,17 - 7,23 m (4H, Ar-H) 2,62 t (2H, CH ₂) 1,56 - 1,64 m (2H, CH ₂) 1,42 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 1,32 - 1,38 m (2H, CH ₂) 0,91 - 0,96 m (3H, CH ₃)	160,8 (N=C-H) 160,2; 145,3; 142,3; 140,6; 121,3 (C _q) 138,5; 138,4; 129,4 (2C); 121,0 (2C) (Ar-CH) 79,7 (C-I); 35,2 (C _q) 35,0; 33,5; 22,3 (CH ₂) 29,2 (^t Bu-CH ₃) 13,9 (CH ₃)	435 M ⁺ (100) 420 M - Me (60) 392 M - C ₃ H ₇ (80)
 18	14,12 s (1H, OH) 9,43 s (1H, N=C-H) 8,48 ddd (1H, Ar-H) 7,73 dt (1H, Ar-H) 7,39 dd (1H, Ar-H) 7,32 dq (2H, Ar-H) 7,17 dq (1H, Ar-H) 6,86 t (1H, Ar-H) 1,45 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	165,3 (N=C-H) 161,4; 157,5; 137,6; 118,8 (C _q) 149,0; 138,4; 131,8; 131,1; 122,3; 120,3; 118,4 (Ar-CH) 34,8 (C _q) 29,3 (^t Bu-CH ₃)	254 M ⁺ (88) 239 M - Me (100) 211 M - C ₃ H ₇ (86)
 19	13,82 s (2H, OH) 8,36 s (2H, N=C-H) 7,30 dd (2H, Ar-H) 7,07 dd (2H, Ar-H) 6,78 t (2H, Ar-H) 3,91 s (4H, CH ₂) 1,42 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	167,0 (N=C-H) 160,4; 137,3; 118,5 (C _q) 129,8; 129,6; 117,9 (Ar-CH) 59,5 (2C) (CH ₂) 34,8 (C _q) 29,3 (^t Bu-CH ₃)	254 M ⁺ (88) 239 M - Me (100) 211 M - C ₃ H ₇ (86)
 20	d) 7,74 - 7,86 m (1H, N=C-H) 7,61 - 7,72 m (1H, Ar-CH) 7,28 - 7,40 m (1H, Ar-CH) 4,45 - 4,79 m (2H, CH ₂) 3,70 - 3,95 m (2H, CH ₂) 1,81 - 2,16 m (4H, CH ₃) 1,44 - 1,63 m (5H, CH ₃) 1,20 - 1,37 m (3H, CH ₃) 0,84 - 0,94 t (2H, CH ₃)	166,3 (N=C-H) 160,5; 137,3; 118,7; 34,9 (C _q) 129,7; 129,3; 117,7 (Ar-CH) 60,1; 57,7 (CH ₂) 45,8 (N-(CH ₃) ₂) 29,5 (^t Bu-CH ₃)	248 M ⁺ (0,2) 205 M - C ₃ H ₇ (0,4) 174 M - C ₃ H ₇ - 2 CH ₃ (3,5) 160 M - C ₃ H ₇ - NCH ₃ (2)

Tab. 5: NMR- und MS-Daten der Komplexe **21** - **30**.

Verbindung	¹ H-NMR ^{g)}	MS [m/z] ^{c)}
 <p>21</p>	d)	678 M ⁺ (73) 641 M - Cl (63) 625 M - Cl - H - Me (69)
 <p>22</p>	d)	660 M ⁺ (52) 631 M - Cl (13) 613 M - Cl - H - Me (100) 414 M - Ligand (18)
 <p>23</p>	d)	918 M ⁺ (100) 881 M - Cl (18) 865 M - Cl - H - Me (90) 540 M - Ligand (63)
 <p>24</p>	8,54 s (2H, N=C-H) 7,70 - 7,77 m (4H, Ar-H) 7,59 dd (4H, Ar-H) 7,02 - 7,09 m (4H, Ar-H) 1,41 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	1170 M ⁺ (100) 1117 M - Me - Cl - H (75) 1044 M - I (29) 969 M - Phe - I (33) 918 M - 2 I (31) 666 M - Ligand (46)
 <p>25</p>	8,22 s (2H, N=C-H) 7,59 dd (2H, Ar-H) 7,26 dd (2H, Ar-H) 6,95 t (2H, Ar-H) 5,59 - 5,77 m (2H, =CH) 4,94 - 5,07 m (4H, =CH ₂) 4,04 - 4,37 m (4H, CH ₂) 1,50 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	594 M ⁺ (59) 557 M - Cl (28) 541 M - Cl - H - Me (100)
 <p>26</p>	8,15 s (2H, N=C-H) 7,81 dd (2H, Ar-H) 7,59 dd (2H, Ar-H) 5,29 - 5,33 m (2H, =CH) 4,92 - 5,15 m (4H, =CH ₂) 4,04 - 4,32 m (4H, CH ₂) 1,48 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	846 M ⁺ (38) 809 M - Cl (10) 793 M - Cl - H - Me (23) 720 M - I (18) 669 M - Cl - H - Me - I (16) 504 M - Ligand (15)

Fortsetzung Tab. 5:

Verbindung	¹ H-NMR ^{g)}	MS [m/z] ^{c)}
 <p style="text-align: center;">27</p>	8,62 s (2H, N=C-H) 7,72 - 7,90 m (4H, Ar-H) 5,31 - 5,32 m (2H, N-CH) 1,54 - 2,00 m (16H, CH ₂) 1,41 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	902 M ⁺ (74) 866 M - Cl (23) 849 M - Cl - H - Me (35) 776 M - I (8) 725 M - Cl - H - Me - I (7) 530 M - Ligand (25) 371 M - Ligand - ZrCl ₂ (100)
 <p style="text-align: center;">28</p>	8,23 s (2H, N=C-H) 7,74 d (2H, Ar-H) 7,64 d (2H, Ar-H) 6,89 - 6,98 m (2H, Ar-H) 6,43 - 6,62 m (4H, Ar-H) 2,29 s (6H, CH ₃) 2,25 s (6H, CH ₃) 1,15 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	974 M ⁺ (15) 938 M - Cl (6) 924 M - Cl - H - Me (9) 848 M - I (10) 777 M - Cl - H - Me - I (5) 565 M - Ligand (18)
 <p style="text-align: center;">29</p>	9,34 s (1H, N=C-H) 7,75 d (1H, Ar-H) 7,31 - 7,57 m (4H, Ar-H) 6,91 - 7,00 m (2H, Ar-H) 1,43 s (9H, ^t Bu-CH ₃)	f)
 <p style="text-align: center;">30</p>	8,48 s (2H, N=C-H) 7,63 d (2H, Ar-H) 7,39 d (2H, Ar-H) 6,98 t (2H, Ar-H) 3,60 - 4,23 m (4H, CH ₂) 1,49 s (18H, ^t Bu-CH ₃)	539 M ⁺ (37) 502 M - Cl (72) 486 M - Cl - H - Me (100)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (77,0). ^{c)} In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%]. ^{d)} Wegen Wechselwirkung des dimethylierten Stickstoff-Atoms mit der Hydroxygruppe, Hydroxygruppe nicht sichtbar. ^{e)} Schlecht löslich. ^{f)} Nicht bestimmt. ^{g)} δ [ppm] rel. CH₂Cl₂ (5,32).

2. Verbrückte Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen

2.1. Allgemeines

Metallocen-Komplexe sind seit mehr als 50 Jahren bekannt. Inzwischen gibt es eine nahezu unüberschaubare Anzahl verschiedener Metallocen-Komplexe, die auf ihre Tauglichkeit bei der homogenen Olefinpolymerisation untersucht wurden. Strukturchemisch gesehen kann man diese Metallocen-Komplexe einteilen in Komplexe mit verbrückten und unverbrückten Liganden.

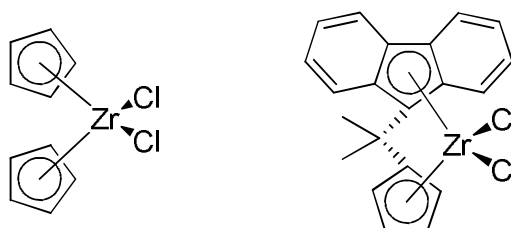


Abb. 18: Unverbrückte und verbrückte Zirconocen-Komplexe.

Von den verbrückten Liganden werden hauptsächlich die C_1 -verknüpften, die C_2 -verknüpften und die Silicium-verknüpften Verbindungen eingesetzt. Enthalten die Brücken mehr als zwei Glieder, können sich oft negative Auswirkungen auf bestimmte katalytische Eigenschaften einstellen^[17].

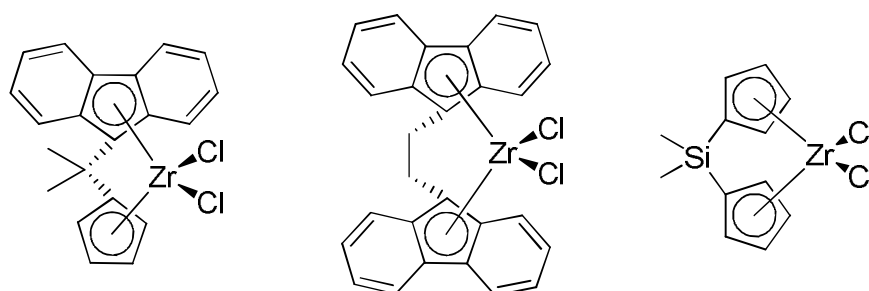


Abb. 19: C_1 -verknüpfte, C_2 -verknüpfte und Si-verknüpfte Zirconocen-Komplexe.

Bei der Durchführung der Promotionsarbeit sollten verbrückte Metallocen-Ligandvorstufen als Gegenpart bei Kupplungsreaktionen mit Phenoxyimin-Verbindungen dienen und müssen daher gewisse Anforderungen erfüllen. Für die Heck-

Kupplungsreaktionen mit Phenoxyimin-Verbindungen werden C-verbrückte Ligandvorstufen benötigt, bei denen eine endständige Alkenylgruppe vorhanden ist. Für die Sonogashira-Kupplungsreaktionen sind Ligandvorstufen mit einer endständigen Alkynylgruppe erforderlich.

Metalocen-Komplexe mit terminalen Alkynylsubstituenten, wie sie bei den Sonogashira-Kupplungsreaktionen benötigt werden, sind in der Ethenpolymerisation inaktiv^[17,20]. Aus diesem Grund wurden nur alkinylsubstituierte Ligandvorstufen, aber nicht deren korrespondierende Zirconium-Komplexe synthetisiert.

Metalocen-Komplexe mit ω -Alkenylsubstituenten sind in der Literatur bereits bekannt und wurden daher zunächst nicht zu Zirconium-Komplexen umgesetzt^[51].

2.2. Synthese

2.2.1. ω -Alkenyl- und ω -alkinylsubstituierte Indenyl-Verbindungen

Die Synthese der ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Indenyl-Verbindungen erfolgt in Toluol bei Raumtemperatur mittels Zugabe des entsprechenden ω -alkenyl- oder ω -alkinylbromids zu Indenyllithium. Die Ausbeuten liegen zwischen 80% und 99%.

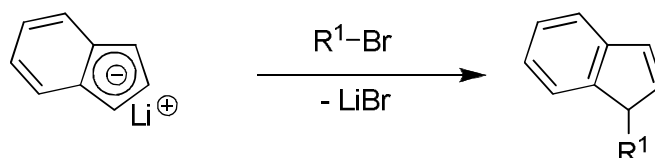


Abb. 20: Synthese von ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Indenyl-Verbindungen.

Tab. 6: Übersicht über die ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Indenyl-Verbindungen **31** - **33**.

Verbindung	R ¹
31	
32 ^[52]	
33 ^[17]	

Die so erhaltenen Verbindungen konnten ohne weitere Aufreinigung und Destillation für die nachfolgende Reaktion eingesetzt werden.

2.2.2. Synthese von Fulven-Derivaten

Durch basenkatalysierte Kondensation von Cyclopentadien oder Inden mit Ketonen oder Aldehyden können Fulven-Derivate dargestellt werden^[53,54]. Verwendung von substituierten Cyclopentadien- oder Inden-Derivaten ergibt in Position 3 substituierte Fulven-Derivate. Die Synthese der ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Indenyl-Verbindungen mit Aceton in Methanol ergab die Fulven-Derivate **34** - **36** in Ausbeuten von 55 - 90%. Als Base diente Pyrrolidin.

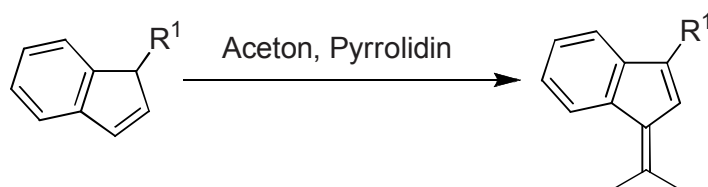


Abb. 21: Synthese von ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Fulvenen.

Tab. 7: Übersicht über die ω -alkenyl- und ω -alkinylsubstituierten Fulvene **34** - **36**.

Verbindung	R ¹
34	
35	
36	

2.2.3. C₁-Verbrückte Ligandvorstufen mit ω -Alkinylsubstituenten

Die Synthese der C₁-verbrückten Ligandenvorstufen erfolgt nach der Fulven-Methode^[55,56]. Dabei wird ausgenutzt, dass sich Fluorenyl- oder Indenylanionen nukleophil an exocyclische Doppelbindungen von Fulven-Derivaten addieren. Es entsteht ein Anion, das nach der Hydrolyse eine C₁-verbrückte Verbindung ergibt.

Bei der Reaktion von den Fulven-Derivaten **34** - **36** mit Fluorenyl-Lithium wurden so die C₁-verbrückten Verbindungen **37** - **39** hergestellt.

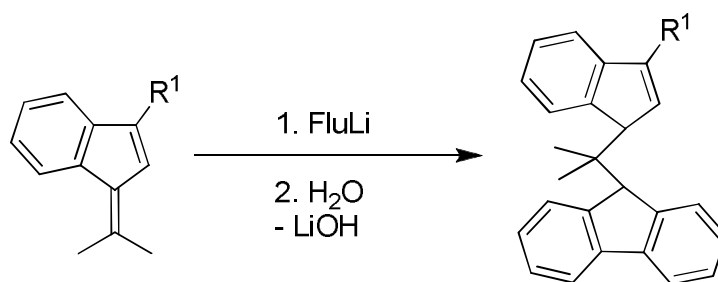


Abb. 22: Synthese der C_1 -verbrückten Verbindungen^[51].

Tab. 8: Übersicht über die synthetisierten C_1 -verbrückten Ligandvorstufen **37** - **39**.

Verbindung	R^1
37	
38 ^[51]	
39 ^[51]	

2.2.4. C_2 -Verbrückte Ligandvorstufen mit ω -Alkenylsubstituenten

Zur Darstellung von C_2 -verbrückten Ligandvorstufen wird zunächst 1-Brom-2-fluorenylethan benötigt. Ein Äquivalent Fluoren wird mit n-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit einem Äquivalent 1,2-Dibromethan umgesetzt^[57]. Die Ausbeuten lagen hier bei 65%.

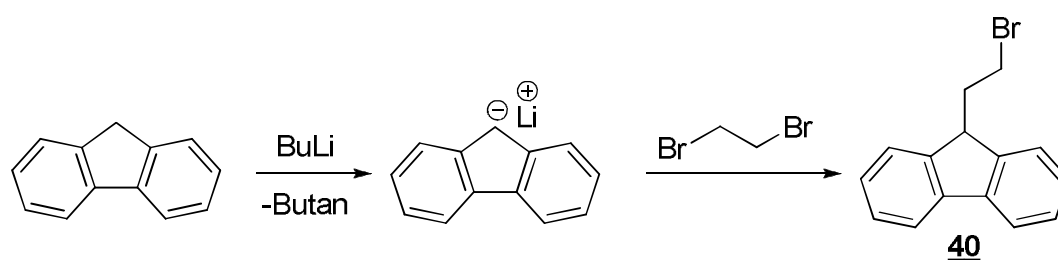


Abb. 23: Synthese von 1-Brom-2-fluorenylethan (**40**)^[57].

Zur Kupplung von Verbindung **40** mit einem Inden-Derivat wurde Allylinden (**31**) zunächst in Diethylether mit n-Butyllithium und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinon (DMPU) umgesetzt. Der Reaktionsmischung wurde dann Verbindung **40** zugegeben. Es wurde Verbindung **41** in 60%iger Ausbeute erhalten.

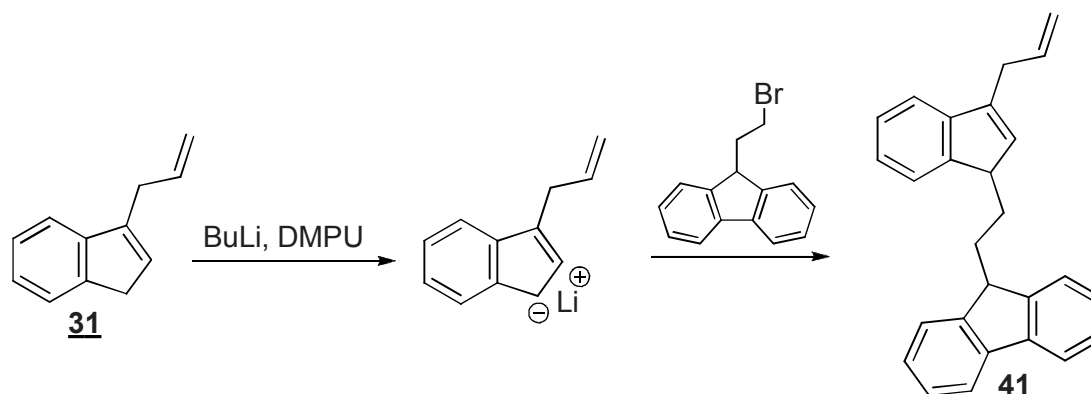


Abb. 24: Synthese der C₂-verbrückten Ligandvorstufe **41**.

In dieser Reaktion treten zwei Konkurrenzreaktionen auf. Zum einen reagiert das Indenyllithium-Derivat mit dem Alkylhalogenid der Verbindung **40** zur gewünschten Verbindung **41**, zum anderen aber auch mit dem Proton an der Position 9 des Fluorens zu Spirocyclopropyl-9,9-fluoren. Das DMPU wird hierbei eingesetzt, um die Lithium-Ionen zu komplexieren und somit die unerwünschte Nebenreaktion zu minimieren^[57].

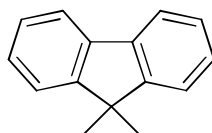


Abb. 25: Spirocyclopropyl-9,9-fluoren.

2.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **31** - **41**

In den C₁-verbrückten Verbindungen **37** - **39** liegen die Isomere bei Raumtemperatur in einem dynamischen Gleichgewicht vor. Die Doppelbindung im Indenylrest lagert sich schnell von der 2,3- in die 1,2-Position um. Das führt dazu, dass die beiden Methylgruppen in der Brücke in ¹H- NMR-Spektren ein breites Signal ergeben. Bei Tieftemperaturmessungen spaltet sich das breite in mehrere Signale auf (Abb. 26).

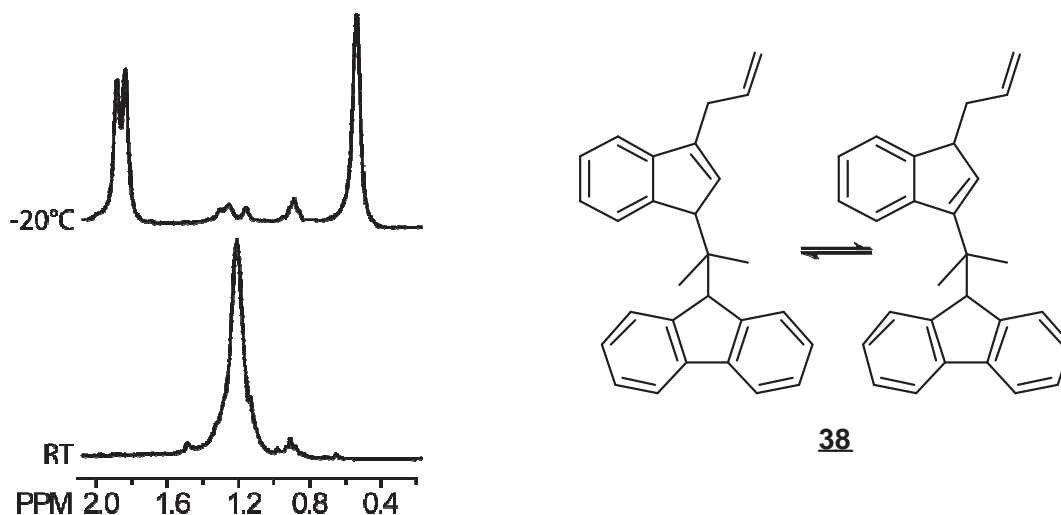


Abb. 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** bei Raumtemperatur und -20°C .

Die Methylgruppen in der Brücke zeigen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ebenfalls ein breites Signale. Bei der Messung von $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Spektren verliert dieses breite Signal an Intensität, so dass es in einigen Fällen mit der Grundlinie zusammenfällt (Abb. 27).

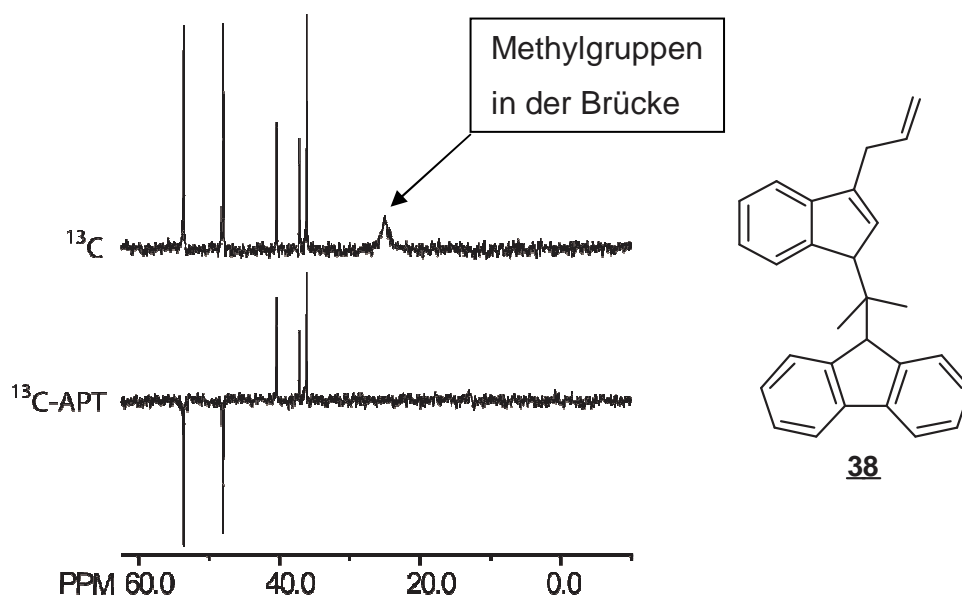
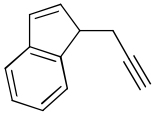
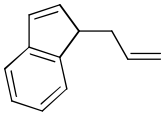
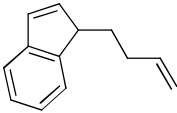
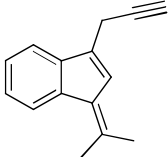
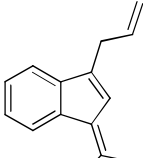


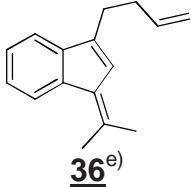
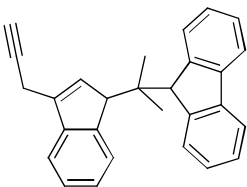
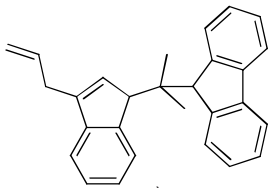
Abb. 27: $^{13}\text{C-}$ und $^{13}\text{C-APT-NMR}$ Spektrum der Verbindung **38**.

Die vollständigen NMR-Daten der Verbindungen **31** - **41** sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

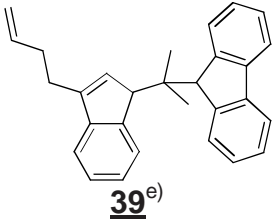
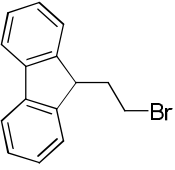
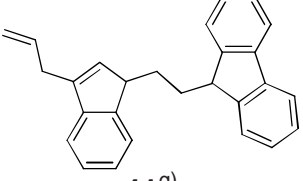
Tab. 9: NMR- und MS-Daten der Verbindungen **31** - **41**.

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 31	7,81 - 7,88 m (1H, Ar-H) 7,52 - 7,71 m (3H, Ar-H) 7,13 - 7,17 m (1H, Ar-H) 6,87 - 6,93 m (1H, Ar-H) 3,90 dt (1H, Ind-H ¹) 2,83 - 2,96 m (1H, CH ₂) 2,53 - 2,68 m (1H, CH ₂) 2,40 t (1H, ≡CH)	146,6; 144,6 (C _q) 138,7; 132,2; 127,6; 125,5; 123,6; 121,7 (Ar-CH) 83,2 (C _q , C≡C) 70,2 (≡CH) 49,2 (CH, Ind-C ¹) 21,4 (CH ₂)	154 M ⁺ (47) 115 M - Propinyl (100)
 32	7,24 - 7,56 m (4H, Ar-H) 6,90 d (1H, Ar-H) 6,60 d (1H, Ar-H) 5,84 - 6,02 m (1H, CH=CH ₂) 5,16 t (2H, =CH ₂) 3,59 t (1H, Ind-H ¹) 2,64 - 2,76 m (1H, CH ₂) 2,29 - 2,43 m (1H, CH ₂)	148,1; 145,3 (C _q) 139,7 (CH=) 137,2; 132,0; 127,6; 125,7; 123,9; 122,0 (Ar-CH) 117,3 (=CH ₂) 50,7 (CH, Ind-C ¹) 36,6 (CH ₂)	156 M ⁺ (30) 141 M - Me (22) 128 M - C ₂ H ₄ (44) 115 Ind (100)
 33	7,23 - 7,35 m (2H, Ar-H) 7,05 - 7,20 m (2H, Ar-H) 6,71 d (1H, Ar-H) 6,44 d (1H, Ar-H) 5,66 - 5,84 m (1H, CH=CH ₂) 4,86 - 5,02 m (2H, =CH ₂) 3,35 - 3,43 s (1H, Ind-H ¹) 1,99 - 2,12 m (2H, CH ₂) 1,85 - 1,98 m (1H, CH ₂) 1,43 - 1,61 m (1H, CH ₂)	147,6; 144,3 (C _q) 138,9 (CH=) 138,5; 131,0; 126,4; 124,7; 122,8; 121,0 (Ar-CH) 114,8 (=CH ₂) 49,8 (CH, Ind-C ¹) 31,6; 30,6 (CH ₂)	^{d)}
 34^{e)}	7,80 - 7,88 m (1H, Ar-H) 7,43 - 7,47 m (1H, Ar-H) 7,34 - 7,40 m (2H, Ar-H) 6,95 - 6,97 m (1H, Ar-H) 3,52 - 3,56 m (1H, CH ₂) 3,40 - 3,44 m (1H, CH ₂) 2,44 s (3H, CH ₃) 2,33 s (3H, ≡CH) 2,25 s (1H, CH ₃)	142,9; 141,9; 136,8; 135,6; 135,5 (C _q) 130,0; 126,0; 125,3; 123,6; 118,7 (1H, Ar- CH) 81,3 (C _q , C≡C) 70,6 (≡CH) 37,7 (CH ₂) 27,6; 22,8 (CH ₃)	194 M ⁺ (88) 179 M - Me (100) 152 M - C ₃ H ₆ (28)
 35^{e)}	7,77 d (1H, Ar-H) 7,24 - 7,38 m (3H, Ar-H) 6,63 s (1H, Ar-H) 6,06 - 6,19 m (1H, CH=) 5,18 - 5,32 m (2H, =CH ₂) 3,37 - 3,43 m (2H, CH ₂) 2,38 s (3H, CH ₃) 2,25 s (3H, CH ₃)	143,6; 139,9; 139,2; 136,4; 135,6 (C _q) 135,4 (CH=) 125,4; 124,5; 123,8; 123,0; 118,6 (Ar-CH) 116,0 (=CH ₂) 32,0 (CH ₂) 24,3; 22,4 (CH ₃)	196 M ⁺ (52) 181 M - Me (72) 166 M - 2 Me (100) 153 M - C ₃ H ₇ (100) 115 Ind (50)

Fortsetzung Tab. 9:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 <p>36^{e)}</p>	7,78 d (1H, Ar-H) 7,36 d (1H, Ar-H) 7,27 quin (2H, Ar-H) 6,63 s (1H, Ar-H) 5,95 - 6,06 m (1H, CH=) 5,05 - 5,21 m (2H, =CH ₂) 2,69 - 2,77 m (2H, CH ₂) 2,49 - 2,56 m (2H, CH ₂) 2,43 s (3H, CH ₃) 2,29 s (3H, CH ₃)	d)	d)
 <p>37^{e)}</p>	7,88 d (1H, Ar-H) 7,77 d (1H, Ar-H) 7,10 - 7,56 m (9H, Ar-H) 6,84 - 6,86 m (1H, Ar-H) 6,14 d (1H, Ar-H) 4,77 s (1H, Flu-H ⁹) 3,90 s (1H, Ind-H ¹) 2,67 - 2,79 m (1H, CH ₂) 2,37 - 2,49 m (1H, CH ₂) 2,08 t (1H, ≡CH) 1,29 s (br, 6H, CH ₃)	151,7; 148,0 (2C); 145,1 (2C); 143,4; 142,1 (C _q) 132,6; 127,0; 126,9; 126,7; 126,4; 126, 1; 126,0; 125,9; 125,0; 123,8; 122,5; 119,9; 119,4 (Ar-CH) 83,0 (C _q , C≡C) 69,3 (≡CH) 53,3 (CH; Flu-C ⁹) 46,8 (CH; Ind-C ¹) 40,2 (C _q); 36,9 (CH ₂) f)	360 M ⁺ (3) 207 M - 31 (33) 195 M - Flu (55) 165 M - 34 (100)
 <p>38^{e)}</p>	8,01 d (1H, Ar-H) 7,74 - 7,87 dd (2H, Ar-H) 7,56 - 7,66 m (2H, Ar-H) 7,30 - 7,47 m (5H, Ar-H) 7,20 d (2H, Ar-H) 6,13 d (1H, Ar-H) 5,90 - 6,08 m (1H, CH=CH ₂) 5,09 - 5,24 m (2H, =CH ₂) 4,82 s (1H, Flu-H ⁹) 3,94 s (1H, Ind-H ¹) 2,70 - 2,83 m (1H, CH ₂) 2,31 - 2,45 m (1H, CH ₂) 1,27 s (br, 6H, CH ₃)	151,4; 149,7; 145,8; 145,7; 144,0; 142,6; 142,5 (C _q) 137,2 (CH=) 133,8; 127,5; 127,2; 126,9; 126,7; 126,5; 126,3; 125,5; 125,2; 124,2; 122,9; 120,4; 119,9 (Ar-CH) 117,0 (=CH ₂) 53,8 (CH; Flu-C ⁹) 48,2 (CH; Ind-C ¹) 40,3 (C _q) 36,4 (CH ₂) 25,3 (br, 2C) (CH ₃)	d)

Fortsetzung Tab. 9:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 <p>39^{e)}</p>	8,01 d (1H, Ar-H) 7,79 d (2H, Ar-H) 7,62 d (2H, Ar-H) 7,35 - 7,45 m (5H, Ar-H) 7,15 - 7,23 m (2H, Ar-H) 6,16 s (1H, Ar-CH) 5,87 - 6,06 m (1H, CH=CH ₂) 5,03 - 5,20 m (2H, =CH ₂) 4,84 s (1H, Flu-H ⁹⁾) 3,98 s (1H, Ind-H ¹) 2,23 - 2,36 m (2H, CH ₂) 2,08 - 2,22 m (1H, CH ₂) 1,65 - 1,83 m (1H, CH ₂) 1,27 s (br, 6H, CH ₃)	150,9; 149,7; 145,2; 143,4; 143,2; 142,1; 141,7 (C _q) 138,6 (CH=) 133,3; 127,0; 126,7; 126,4; 126,3; 126,0; 125,8; 125,0; 124,7; 123,5; 122,4; 119,9; 119,4 (Ar-CH) 114,8 (CH ₂) 53,4 (CH; Flu-C ⁹) 47,7 (CH; Ind-C ¹) 40,2 (C _q) 36,9 (CH ₂) 32,0 (CH ₂) 24,3 (br, 2C) (CH ₃)	^{d)}
 <p>40</p>	7,75 d (2H, Ar-H) 7,52 d (2H, Ar-H) 7,23 - 7,42 m (4H, Ar-H) 4,16 t (1H, Flu-H ⁹) 3,29 t (2H, CH ₂) 2,50 q (2H, CH ₂)	146,4 (2C); 141,5 (2C) (C _q) 127,8 (2C); 127,6 (2C); 124,8 (2C); 120,5 (2C) (Ar-CH) 46,9 (CH; Flu-C ⁹) 37,2; 30,9 (CH ₂)	272/274 M ⁺ (1) 165 Flu (42) 107 M - Flu (100)
 <p>41^{g)}</p>	7,73 - 7,87 m (2H, Ar-H) 7,38 - 7,47 m (2H, Ar-H) 7,15 - 7,37 m (8H, Ar-H) 6,19 s (1H, Ar-H) 5,73 - 5,97 m (1H, CH=) 4,99 - 5,39 m (2H, =CH ₂) 4,16 t (1H, Flu-H ⁹) 3,29 - 3,47 m (1H, Ind-H ¹) 2,30 - 2,49 m (2H, CH ₂) 1,67 - 1,80 m (1H, CH ₂) 1,45 - 1,58 m (1H, CH ₂) 1,19 - 1,41 m (2H, CH ₂)	148,6; 148,4; 147,5; 145,3; 143,8; 143,1; 141,8 (C _q) 137,1 (CH=) 136,0; 134,2; 133,2; 127,6; 127,4; 127,3; 127,3; 126,8; 125,2; 124,8; 123,5; 120,4; 119,4 (Ar-CH) 116,7 (=CH ₂) 48,9 (CH; Flu-C ⁹) 47,7 (CH; Ind-C ¹) 36,4; 31,8; 23,8 (CH ₂)	348 M ⁺ (1) 179 M - 31 - CH ₂ (60) 165 Flu (94) 141 M - Flu - C ₂ H ₄ - CH ₂ (40) 128 M - Flu - C ₂ H ₄ - CH=CH ₂ (100) 115 Ind (40)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0). ^{c)} In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%]. ^{d)} Nicht bestimmt. ^{e)} Isomere nur minimal vorhanden, daher Signale den Isomeren nicht zugeordnet. ^{f)} Methylgruppen in der Brücke nicht sichtbar, da Signal zu breit. ^{g)} Isomere nicht zugeordnet.

3. Mehrkernige Komplexe über Heck-Kupplungsreaktionen

3.1. Allgemeines

Die Kupplung der Phenoxyimin-Verbindungen und der Metallocen-Ligandvorstufen kann auf verschiedene Weisen erreicht werden. Die Heck-Reaktion stellt beispielsweise eine Palladium-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion dar, bei der ω -alkenylsubstituierte Verbindungen mit Halogeniden (meist Alkylhalogeniden) gekuppelt werden.

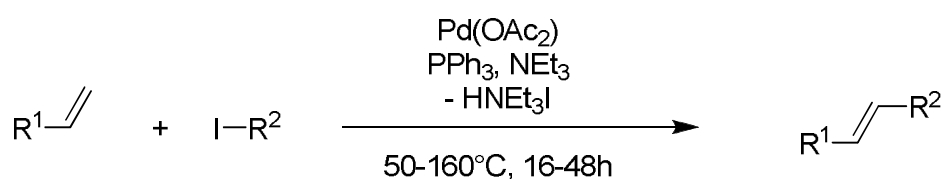


Abb. 28: Allgemeiner Reaktionsverlauf der Heck-Kupplungsreaktion.

Das Halogenid wird zunächst mit einem Palladiumkomplex und Triphenylphosphan umgesetzt. Dabei entsteht ein Palladium-Komplex des Typs $\text{R}^2\text{-PdL}_2\text{-I}$. Danach folgt die Addition des ω -alkenylsubstituierten Olefins und die Eliminierung des Palladiumkomplexes. Im letzten Schritt wird der Palladium-Komplex mit Hilfe des Triethylamins das gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, regeneriert^[58].

Die Reaktionsbedingungen variieren je nach Reaktivität der zu kuppelnden Edukte. Die Reaktionstemperaturen können 50 bis 160°C betragen, die Reaktionszeit schwankt zwischen 16 Stunden und 2 Tagen.

3.2. Synthese

In der Literatur wird eine Reaktion beschrieben, bei der Salicylaldehyd-Derivate mit Styren umgesetzt werden^[59]. Aus dieser Reaktion wurde die hier beschriebene Reaktion abgeleitet.

Die iodsubstituierte Phenoxyimin-Verbindung **12** wurde mit Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Verbindung **38** umgesetzt.

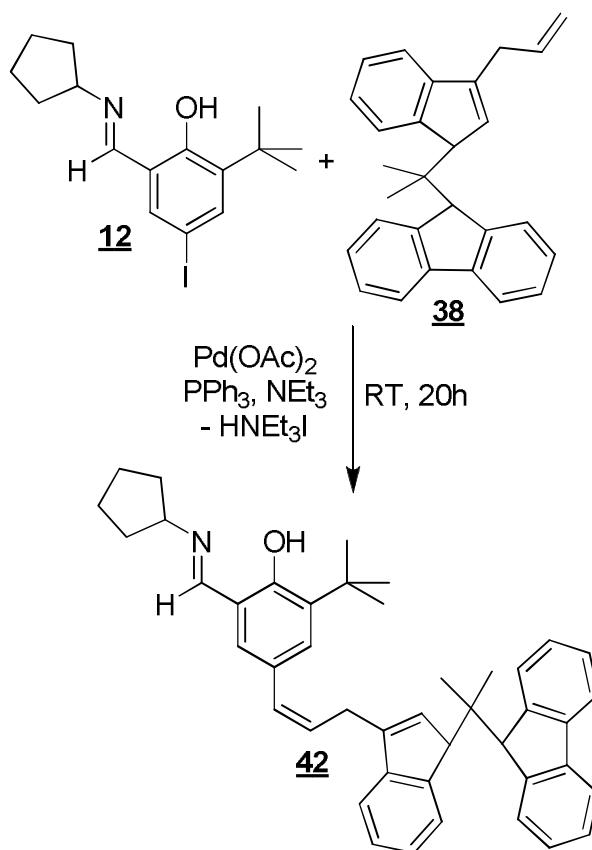


Abb. 29: Reaktion von **12** und **38** zu Verbindung **42**.

Neben dem gewünschten Produkt und nicht umgesetzten Edukten entstanden etliche Nebenprodukte, die auch nach einigen Versuchen mit veränderten Reaktionsbedingungen nicht reduziert werden konnten.

Anhand dieser Ergebnisse wurde diese Möglichkeit der C-C-Verknüpfung zwischen den verschiedenen Ligandvorstufen nicht weiter verfolgt.

4. Mehrkernige Komplexe über Sonogashira-Kupplungsreaktionen

4.1. Allgemeines

Einen weiteren Weg zur Kupplung der beiden Ligand-Systeme verspricht die Sonogashira-Kupplungsreaktion^[60]. Diese Reaktion ermöglicht Kupplungen terminaler Alkine mit halogensubstituierten Verbindungen. Auch hier dient das Lösungsmittel Triethylamin gleichzeitig als Base.

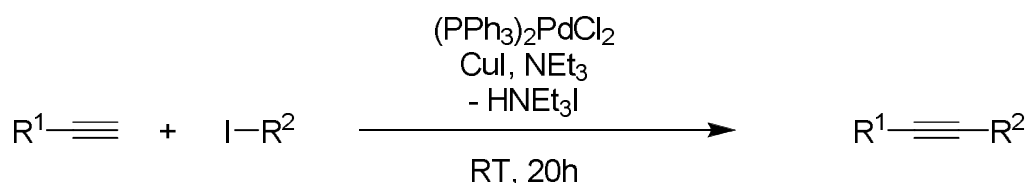


Abb. 30: Allgemeine Darstellung der Sonogashira-Kupplungsreaktion.

Das Alkin wird mit Hilfe des Triethylamins und des Kupferiodids in einen Alkynyl-Kupfer-Komplex überführt. Oxidative Addition der halogensubstituierten Verbindung an den Palladium(0)-Komplex ergibt ein Palladium(II)-Intermediat, auf welches mittels Transmetallierung das Alkin übertragen wird. Dann folgt eine trans/cis-Isomerisierung und eine reduktive Eliminierung führt zum Endprodukt^[61].

Es stellte sich heraus, dass besonders Iodaryle gute Ausbeuten bei der Sonogashira-Kupplung geben. Es bietet sich daher an, für R² die Phenoxyimin-Komponente zu verwenden, da, wie schon gezeigt, diese leicht zu iodieren ist. R¹ stellt ein ω-alkynyl-substituiertes Metallocen-Indenyl- oder Fluorenyl-Derivat dar.

4.2. Synthese

4.2.1. Sonogashira-Reaktionen zur Verknüpfung der Ligand-Systeme

Die iodsubstituierten Phenoxyimine und Verbindung **37** reagierten unter Palladiumkatalyse zu den jeweiligen Zielverbindungen in Ausbeuten von 60%. Als Beispiel hierfür dient die Reaktion von N-(3-tert-Butylsalicyliden)-4-iodanilin und Verbindung **37**. Mit Hilfe von Bis-(triphenylphosphino)-palladium(II)-chlorid, Kupfer(I)-iodid und Triethylamin erfolgt die Umsetzung zu Verbindung **43**.

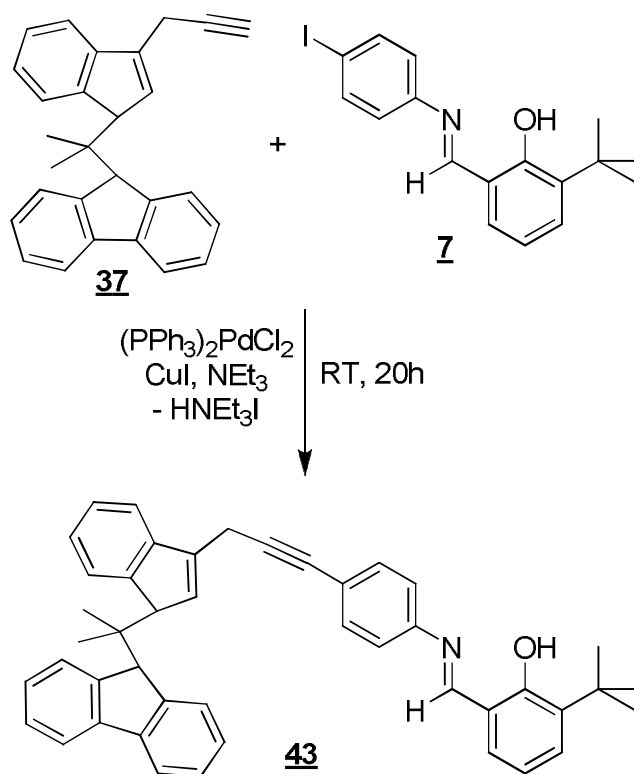
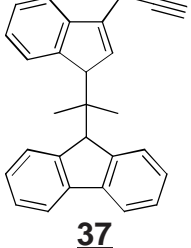
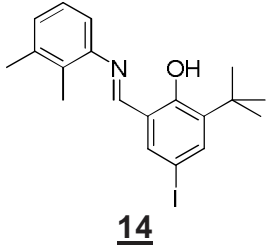
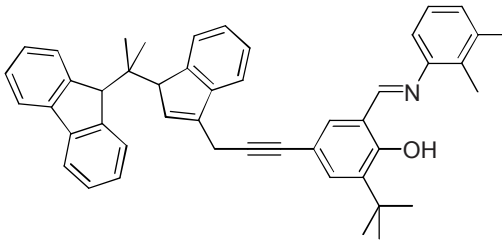
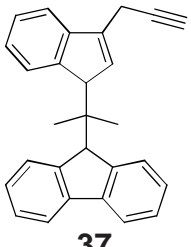
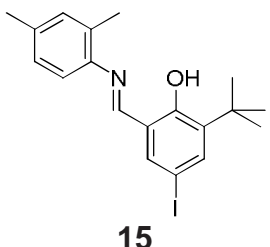
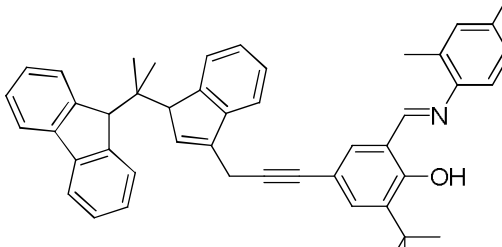
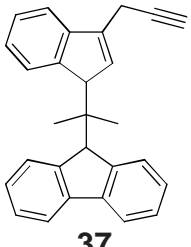
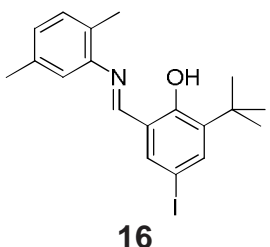
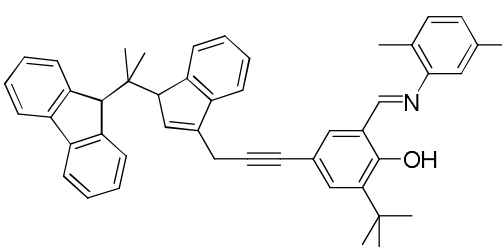


Abb. 31: Synthese von Verbindung 43.

Tab. 10: Synthetisierte gekoppelte Ligandvorstufen 43 - 47.

Verbindung	R ¹	R ²	Produkt
<u>43</u>			
<u>44</u>			

Fortsetzung Tab. 10:

Verbindung	R ¹	R ²	Produkt
45	 37	 14	
46	 37	 15	
47	 37	 16	

4.2.2. Versuche zur Synthese dreikerniger Komplexe aus den Kupplungsprodukten

Um aus den Kupplungsprodukten (Tab. 7) Komplexe zu erhalten wurden diese mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert und danach mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Das Verhältnis der Reaktanden betrug 2:6:3. Daraus resultierten die dreikernigen Zirconium-Komplexe **48** und **49**. Das Metall ist in diesen Komplexen in zwei unterschiedlichen Koordinationssphären zu finden. In den beiden Metallocen-Fragmenten ist das Zirconium tetraedrisch koordiniert, in der zentralen Phenoxyimin-Einheit dagegen verzerrt oktaedrisch. Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 50%.

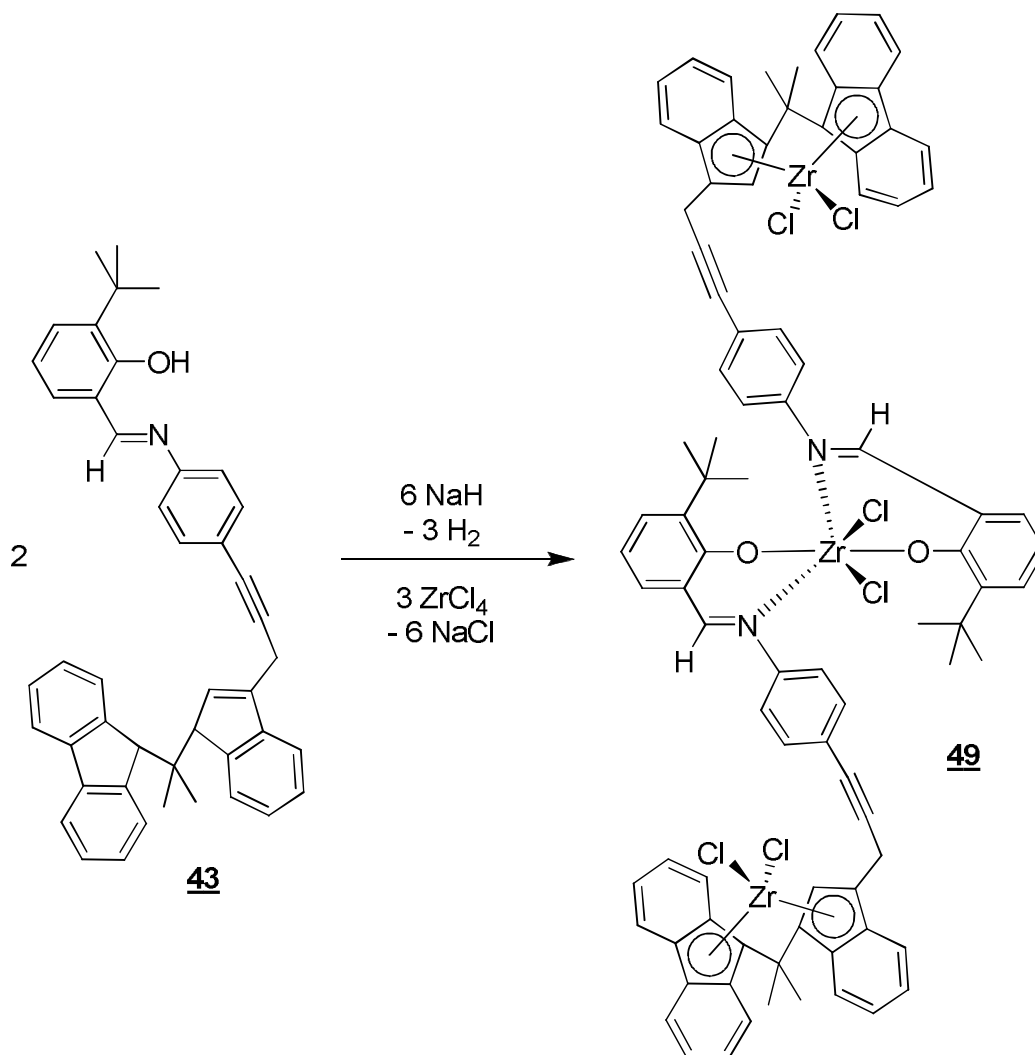
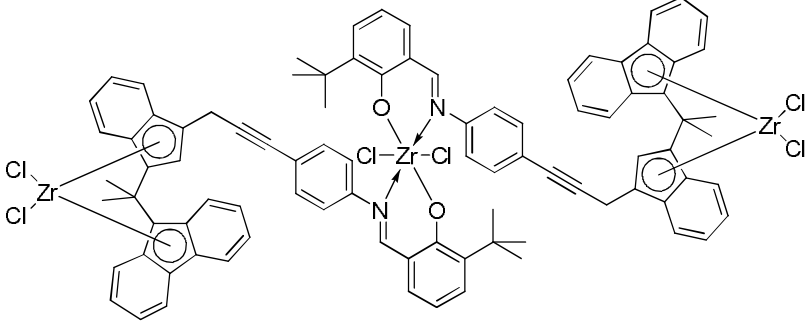


Abb. 32: Synthese des dreikernigen Phenoxyimin-Zirconocen-Komplexes **49**.

Tab. 11: Synthetisierte dreikernige Komplexe **48** und **49**.

Verbindung	Komplex
48	

Fortsetzung Tab. 11:

Verbindung	Komplex
<u>49</u>	

4.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 43 bis 49

Nachfolgend soll die Charakterisierung der Verbindungen 44 und 49 näher betrachtet werden.

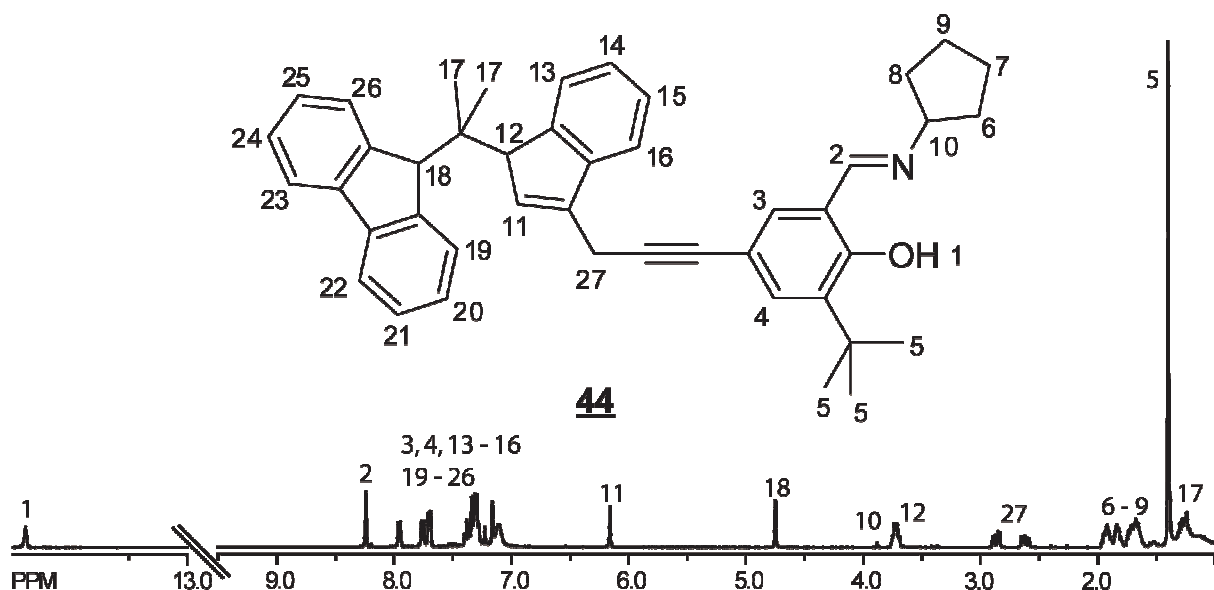


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 44.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 44 zeigt bei $\delta = 14,39$ ppm das Proton der phenolischen OH-Gruppe. Bei $\delta = 8,25$ ppm erscheint das Proton an C^2 der Imin-Gruppe. Vier Dubletts bei $\delta = 7,96$; $7,76$; $7,70$ und $6,16$ ppm und zwei Multipletts bei $\delta = 7,27 - 7,40$ und $7,08 - 7,12$ ppm ergeben sich aus den Protonen am Fluorenyl- und

Indenylring sowie den Ringen der Phenoxyimin-Einheit. Das Proton an C¹⁸ des Fluorenylrings findet sich bei $\delta = 4,75$ ppm, die Multipletts für die Protonen der CH₂-Gruppe in der Seitenkette am Indenylring bei $\delta = 2,58 - 2,66$ und $2,83 - 2,91$ ppm. Ein weiteres Multiplett bei $\delta = 3,68 - 3,77$ ppm ergibt sich aus dem Proton an C¹² des Indenylrings. Bei $\delta = 1,40$ ppm finden sich die Protonen der drei CH₃-Gruppen des tert-Butylrests. Das Signal bei $\delta = 1,17 - 1,33$ ppm zeigt die beiden CH₃-Gruppen in der Brücke zwischen dem Fluorenyl- und Indenylrest. Das Signal erscheint aufgrund der Doppelbindungsumlagerung im Indenyl-Fünfring breit.

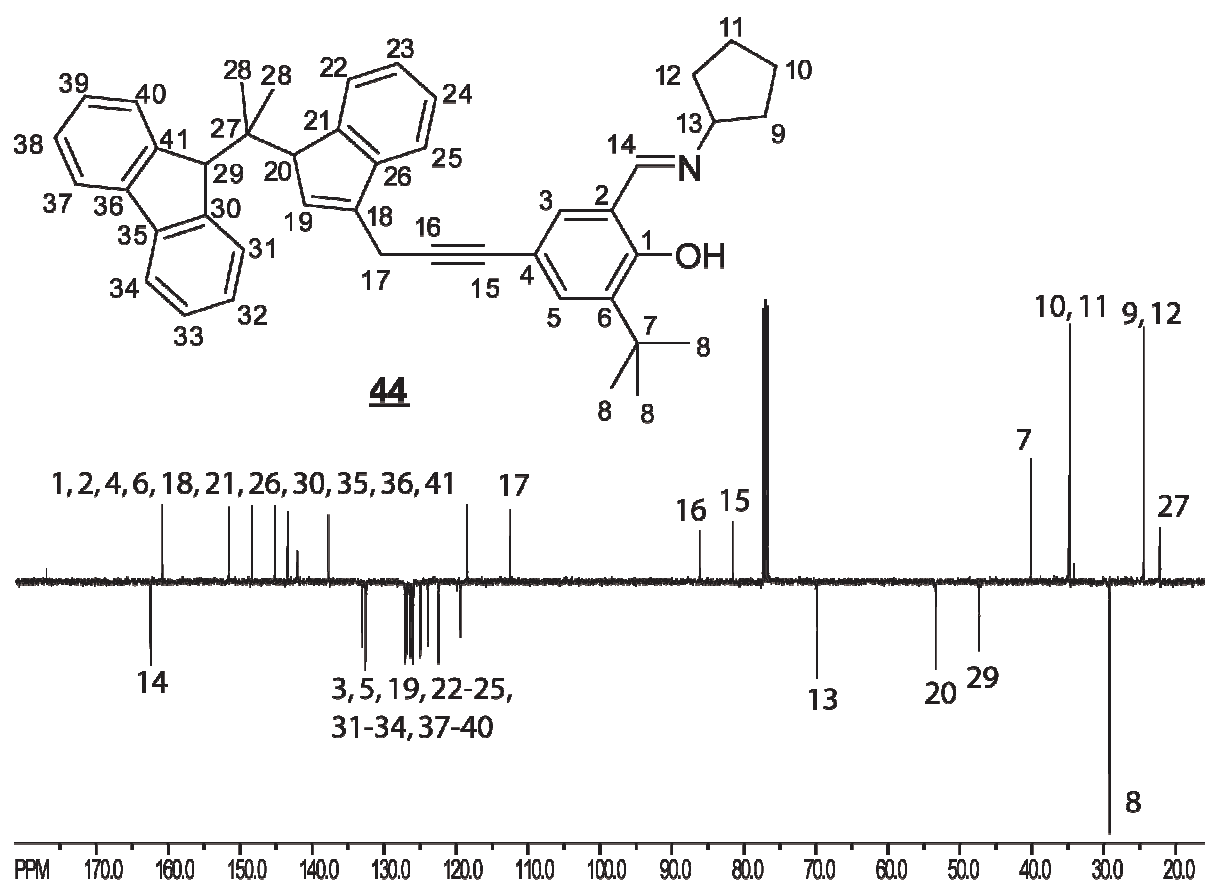


Abb. 34: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **44**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **44** finden sich wiederum charakteristische Signale für die Alkinfunktion. Bei $\delta = 86,2$ ppm erscheint das quartäre Kohlenstoffatom C¹⁶; das andere quartäre Kohlenstoffatom C¹⁵ an der Alkinfunktion ergibt das Signal bei $\delta = 81,5$ ppm. Auch die Kohlenstoffatome C²⁰ am Indenylring bei $\delta = 53,3$ ppm und C²⁹ am

Fluorenylring bei $\delta = 47,3$ ppm sind charakteristisch. Für den Phenoxyiminteil sind die Signale bei $\delta = 162,4$ ppm und $\delta = 160,8$ ppm ausschlaggebend. Ersteres zeigt das Kohlenstoffatom C^{14} an der Iminfunktion und das andere ergibt sich aus dem Kohlenstoffatom C^1 an der phenolischen OH-Gruppe. Die beiden quartären Kohlenstoffatome C^7 und C^{27} , an denen die Methylgruppen zu finden sind, liefern Signale bei $\delta = 40,2$ (C^7) und $24,4$ (C^{27}) ppm. Die Methylgruppen ergeben ein Signal bei $\delta = 29,2$ ppm. Die Methylgruppen (C^{28}) in der Brücke ergeben aufgrund der dynamischen Umlagerung im Indenyl-Fünfring ein breites, sehr flaches Signal (siehe Kapitel 2.3.).

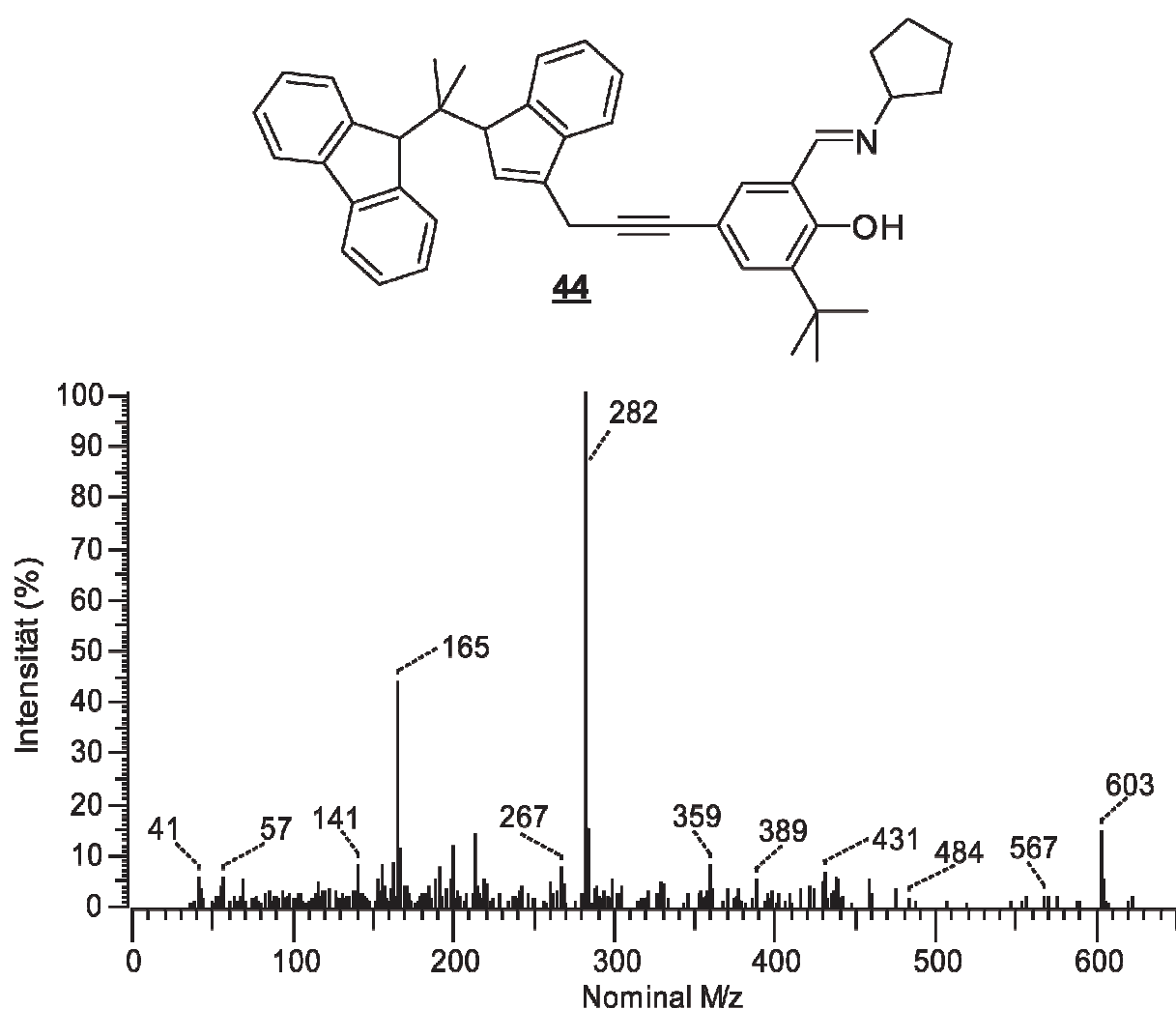


Abb. 35: Massenspektrum der Verbindung **44**.

Das Massenspektrum von Verbindung **44** zeigt das Molekülion bei $m/z = 603$. Die Abspaltung des Fluorenylrests ergibt das Ion bei $m/z = 438$. Der Basispeak bei $m/z = 282$ ist auf die Abspaltung des Fluorenyl- und Indenylrests inklusive der zugehörigen

Brücke zurückzuführen. Spaltet sich zusätzlich dazu noch eine Methylgruppe ab, dann wird das Ion bei $m/z = 267$ gebildet.

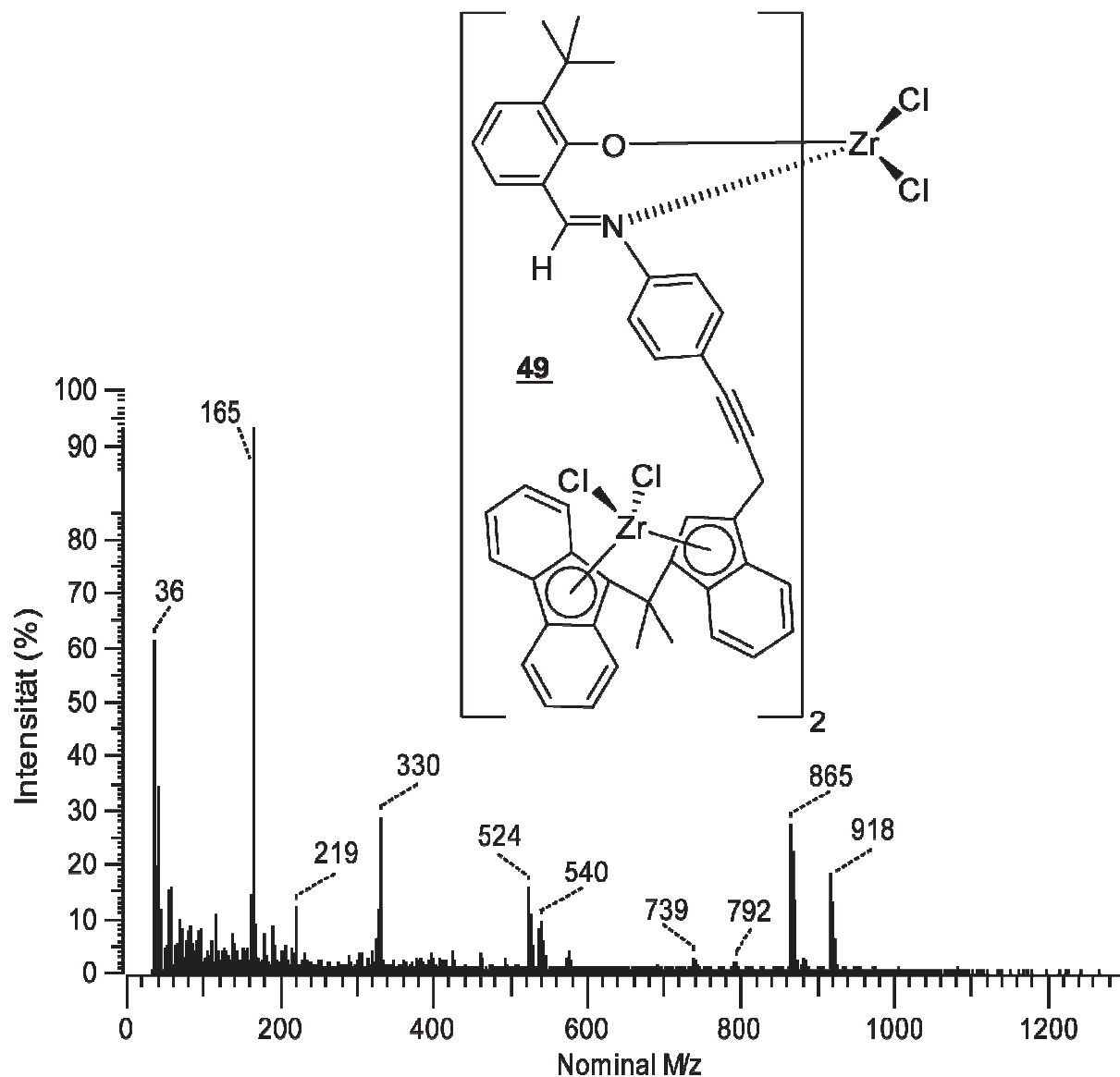
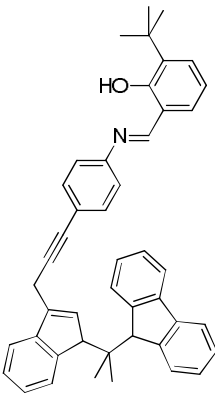
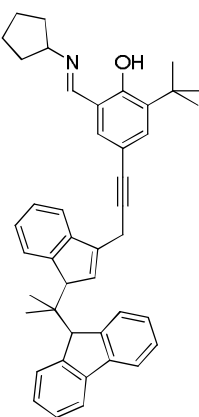


Abb. 36: Massenspektrum der Verbindung **49**.

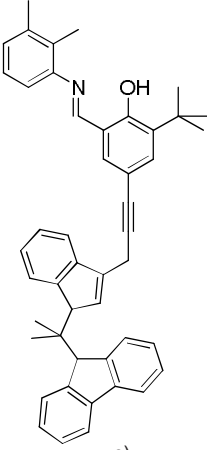
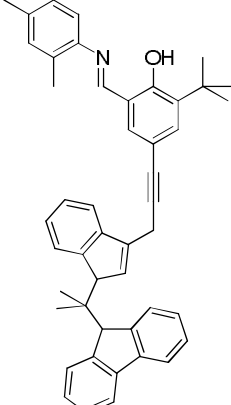
Das Massenspektrum von **49** zeigt kein Molekülion. Diese dreikernigen Komplexe zerfallen offensichtlich recht leicht. Bei $m/z = 918$ findet sich das Ion, das entsteht, wenn einer der beiden organischen Liganden und eine Methylgruppe abgespalten werden. Werden einer der beiden organischen Liganden, zwei Methylgruppen und ein Chlorid eliminiert, dann resultiert das Ion bei $m/z = 865$. Das Ion bei $m/z = 330$

entspricht dem mit Inden verbrückten Fluorenylrest. Der Basispeak ergibt sich aus dem Fluorenylion bei $m/z = 165$.

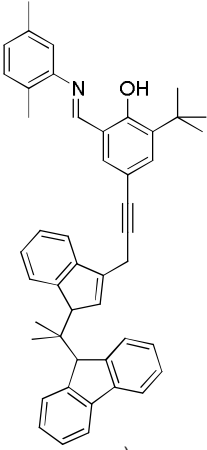
Tab. 12: NMR- und MS-Daten der Verbindungen **43** bis **47**.

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{c)}	MS [m/z] ^{d)}
 <p>43^{e)}</p>	13,64 s (br, 1H, OH) 8,57 s (1H, N=C-H) 7,69 - 7,79 m (4H, Ar-H) 7,51 - 7,54 m (1H, Ar-H) 7,18 - 7,45 m (12H, Ar-H) 7,00 - 7,15 m (2H, Ar-H) 6,80 - 6,92 m (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ⁹) 3,88 - 3,93 m (2H, CH ₂) 3,67 - 3,78 m (1H, Ind-H ¹) 1,44 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 1,24 s (6H, CH ₃)	163,7 (N=C-H) 160,5; 151,7; 148,1; 147,7; 145,1; 143,1; 142,0; 141,6, 137,7; 122,0; 118,9; 118,8 (C _q) 138,3 (2C); 132,7; 130,8 (2C); 130,5; 126,7 (2C); 125,9; 124,9 (2C); 123,8; 123,1 (2C); 122,4; 121,1; 119,7 (2C); 119,4; 118,5 (Ar-CH) 91,2; 89,5 (C _q , C≡C) 53,3 (CH, Ind-C ¹) 47,1 (CH, Flu-C ⁹) 36,9, 34,9 (C _q) 29,7 (CH ₂) 29,2 (CH ₃ , ^t Bu-CH ₃) ^{f)}	611 M ⁺ (13) 446 M - Flu (19) 290 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind (100) 275 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind - Me (17) 165 Flu (18)
 <p>44^{e)}</p>	14,39 s (br, 1H, OH) 8,25 s (1H, N=C-H) 7,96 d (1H, Ar-H) 7,76 d (1H, Ar-H) 7,70 d (2H, Ar-H) 7,08 - 7,40 m (10H, Ar-H) 6,16 d (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ⁹) 3,68 - 3,77 m (2H, Ind-H ¹ , N-CH) 2,83 - 2,91 m (1H, CH ₂) 2,58 - 2,66 m (1H, CH ₂) 1,88 - 1,98 m (2H, CH ₂) 1,78 - 1,87 m (2H, CH ₂) 1,62 - 1,76 m (4H, CH ₂) 1,40 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 1,17 - 1,33 m (6H, CH ₃)	162,4 (N=C-H) 160,8; 151,6; 148,3; 145,2; 145,1; 143,4; 142,1; 142,0; 137,8; 118,4; 112,5 (C _q) 133,0; 132,6; 132,4; 127,1; 127,0; 126,8; 126,3; 126,2; 126,0; 125,9; 125,0; 124,0; 122,4; 119,4; 119,4 (Ar-CH) 86,2; 81,5 (C _q , C≡C) 69,8 (N-CH) 53,3 (CH, Ind-C ¹) 47,3 (CH, Flu-C ⁹) 40,2; 34,7 (2C) (CH ₂) 34,8 (C _q) 29,2 (CH ₃ , ^t Bu-CH ₃) 24,4 (2C) (CH ₂) 22,2 (C _q) ^{f)}	603 M ⁺ (13) 438 M - Flu (6) 282 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind (100) 267 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind - Me (4) 165 Flu (45)

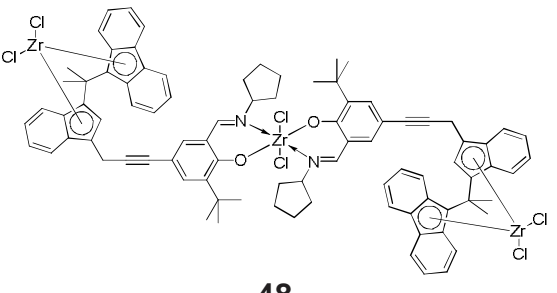
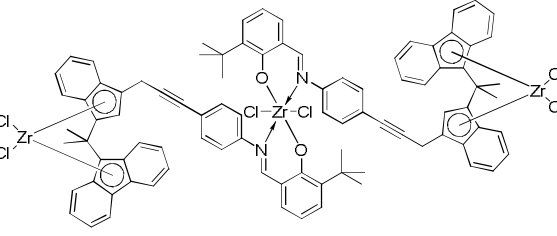
Fortsetzung Tab. 12:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{c)}	MS [m/z] ^{d)}
 <p>45^{e)}</p>	14,18 s (br, 1H, OH) 8,45 s (1H, N=C-H) 7,96 d (1H, Ar-H) 7,75 - 7,80 m (2H, Ar-H) 7,68 - 7,74 m (2H, Ar-H) 7,42 d (1H, Ar-H) 7,27 - 7,37 m (6H, Ar-H) 7,09 - 7,15 m (4H, Ar-H) 6,89 dd (1H, Ar-H) 6,17 d (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ⁹) 3,68 - 3,77 m (1H, Ind-H ¹) 2,84 - 2,94 dd (1H, CH ₂) 2,58 - 2,69 dd (1H, CH ₂) 2,33 s (3H, CH ₃) 2,31 s (3H, CH ₃) 1,44 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 0,98 - 1,34 m (6H, CH ₃)	162,5 (N=C-H) 160,6; 151,6; 148,3; 147,5; 145,1; 145,0; 143,4; 143,1; 142,1; 138,0; 137,8; 130,6; 119,1; 113,2 (C _q) 133,6; 133,4; 133,0; 128,3; 127,4; 126,9; 126,7; 126,3; 126,6; 126,2; 126,1; 125,9; 125,0; 123,9; 122,4; 119,8; 119,34; 115,9 (Ar-CH) 86,5; 81,2 (C _q , C≡C) 53,3 (CH, Ind-C ¹) 47,2 (CH, Flu-C ⁹) 40,1; 36,9 (C _q) 34,9 (CH ₂) 29,2 (CH ₃ , ^t Bu-CH ₃) 20,2; 14,2 (CH ₃) f)	639 M ⁺ (10) 474 M - Flu (28) 317 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind (12) 302 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind - Me (40) 165 Flu (100)
 <p>46^{e)}</p>	14,30 s (br, 1H, OH) 8,50 s (1H, N=C-H) 7,79 d (3H, Ar-H) 7,54 d (3H, Ar-H) 7,27 - 7,41 m (7H, Ar-H) 7,04 - 7,07 m (4H, Ar-H) 6,16 d (1H, Ar-H) 4,74 s (1H, Flu-H ⁹) 3,88 s (1H, Ind-H ¹) 2,84 - 2,91 q (1H, CH ₂) 2,58 - 2,64 q (1H, CH ₂) 2,36 s (3H, CH ₃) 2,32 s (3H, CH ₃) 1,42 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 0,69 - 1,03 m (6H, CH ₃)	161,4 (N=C-H) 160,6; 151,6; 148,5; 147,0; 145,2; 144,5; 143,4; 143,1; 141,7; 138,0; 136,8; 132,3; 119,1; 113,2 (C _q) 133,5; 133,3; 133,0; 131,4; 127,5; 127,0; 126,9; 126,8; 126,7; 126,6; 126,3; 126,1; 125,9; 125,0; 123,9; 122,4; 119,8; 117,4 (Ar-CH) 86,5; 81,3 (C _q , C≡C) 53,3 (CH, Ind-C ¹) 47,2 (CH, Flu-C ⁹) 40,1; 36,9 (C _q) 34,9 (CH ₂) 29,2 (CH ₃ , ^t Bu-CH ₃) 20,9; 18,2 (CH ₃) f)	639 M ⁺ (18) 474 M - Flu (11) 317 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind (52) 302 M - Flu- C ₃ H ₆ -Ind - Me (13) 165 Flu (100)

Fortsetzung Tab. 12:

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{c)}	MS [m/z] ^{d)}
 47^{e)}	14,26 s (br, 1H, OH) 8,48 s (1H, N=C-H) 7,96 d (1H, Ar-H) 7,78 d (2H, Ar-H) 7,68 - 7,71 m (1H, Ar-H) 7,53 d (2H, Ar-H) 7,26 - 7,40 m (7H, Ar-H) 7,07 - 7,16 m (2H Ar-H) 6,99 d (1H, Ar-H) 6,87 s (1H, Ar-H) 6,17 d (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ^{g)}) 3,72 s (1H, Ind-H ¹) 2,85 - 2,92 m (1H, CH ₂) 2,59 - 2,67 m (1H, CH ₂) 2,34 s (6H, CH ₃) 1,44 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 1,21 - 1,33 m (6H, CH ₃)	162,0 (N=C-H) 160,6; 151,6; 148,5; 147,0; 145,2; 143,5; 143,4; 143,2; 142,1; 141,7; 138,1; 136,7; 129,2; 119,0; 113,3; 110,9 (C _q) 133,6; 133,4; 132,9; 130,5; 127,5; 127,0; 126,8; 126,7; 126,3; 126,1; 126,0; 125,9; 125,0; 123,9; 122,5; 119,8; 119,4; 118,5 (Ar-CH) 86,5; 81,3 (C _q , C≡C) 53,3 (CH, Ind-C ¹) 47,2 (CH, Flu-C ^g) 40,1; 36,9 (C _q) 34,9 (CH ₂) 29,2 (CH ₃ , ^t Bu-CH ₃) 21,0; 17,8 (CH ₃)	^{g)}

Tab. 13: NMR- und MS-Daten der Verbindungen **48** und **49**.

Verbindung	¹ H-NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{d)}
 48	7,93 - 8,03 m (2H, N=C-H) 7,21 - 7,76 m (28H, Ar-H) 6,15 s (2H, Ar-H) 3,68 - 3,72 s (2H, N-CH) 2,86 - 3,04 m (2H, CH ₂) 2,57 - 2,75 m (2H, CH ₂) 1,72 - 1,87 m (16H, CH ₂) 1,49 - 1,54 s (12H, CH ₃) 1,23 - 1,29 s (18H, CH ₃ , ^t Bu-CH ₃)	1688 M ⁺ (0) 924 M - Ligand - ZrCl ₂ (3) 908 M - Ligand - Me - ZrCl ₂ (5) 874 M - Ligand - 2 Me - ZrCl ₂ - Cl (6) 330 Flu- C ₃ H ₆ -Ind (16) 165 Flu (100)
 49	8,01 s (2H, N=C-H) 6,82 - 7,92 m (40H, Ar-H) 3,75 - 3,89 m (2H, CH ₂) 1,56 s (18H, ^t Bu-CH ₃ , ^t Bu- CH ₃) 1,26 s (12H, CH ₃)	1703 M ⁺ (0) 918 M - Ligand - Me - ZrCl ₂ (18) 865 M - Ligand - 2 Me - ZrCl ₂ - Cl (27) 330 Flu- C ₃ H ₆ -Ind (29) 165 Flu (100)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CH₂Cl₂ (5,32). ^{c)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0). ^{d)} In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%]. ^{e)} Isomere nur minimal vorhanden, daher Signale den Isomeren nicht zugeordnet. ^{f)} Methylgruppen in der Brücke nicht sichtbar, da Signal zu breit. ^{g)} Nicht bestimmt.

5. Ethenpolymerisationsversuche

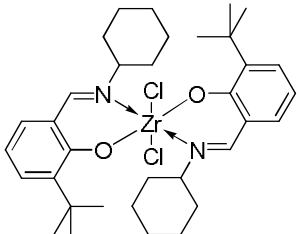
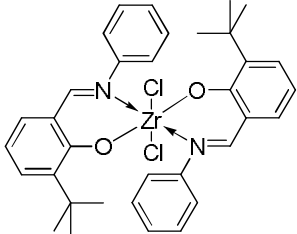
5.1. Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit Phenoxyimin-Komplexen

Die vier synthetisierten Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe wurden auf ihre Fähigkeit zur Polymerisation von Ethen untersucht. Als Cokatalysator wurde Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis Zr:Al = 1:500 eingesetzt. Alle Polymerisationen wurden bei einem Ethendruck von 10 bar über einen Zeitraum von einer Stunde bei einer Temperatur von 35 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde n-Pentan verwendet. Die Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe lieferten ausschließlich Polyethylene.

Polymerisationsversuche, die bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt wurden, waren nicht erfolgreich, da die Phenoxyimin-Komplexe bei dieser Temperatur schon inaktiv sind.

Die Aktivitäten der Komplexe **21** - **26** sowie die aus der Gelpermeationschromatographie (GPC) erhaltenen Daten (Polydispersität PD = M_w/M_n , Molmassenmittelwerte M_n und M_w) sind, soweit vorhanden, in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tab. 14: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit den Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen **21** - **26** (Bedingungen: 250 ml Pentan, 35 °C, 10 bar Ethen, 1h, Zr:Al 1:500).

Nr.	Komplex	Aktivität [kg PE/mol Zr · h]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
21		25461	12460	30220	2,42
22		18525	5921	332089	56,09

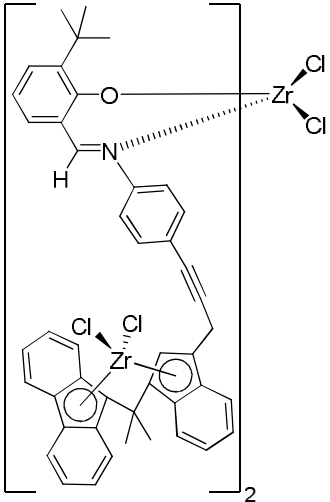
Fortsetzung **Tab. 14:**

Nr.	Komplex	Aktivität [kg PE/mol Zr · h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
<u>23</u>		20013	2276	128517	56,46
<u>24</u>		18090	3383	141204	41,74
<u>25</u>		8953	8041	101203	12,59
<u>26</u>		0	-	-	-

5.2. Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit dreikernigen Phenoxyimin-Zirconocen-Komplexen

Der synthetisierte Phenoxyimin-Zirconocen-Komplex wurde auf seine Polymerisationsfähigkeit untersucht. Auch hier wurde als Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis Zr:Al = 1:500 eingesetzt. Die Polymerisation wurde über einen Zeitraum von einer Stunde bei einer Temperatur von 35 °C und einem Ethendruck von 10 bar durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde n-Pentan verwendet. Die Aktivität des Komplexes **49** ist in Tabelle 12 zu sehen. Die Aktivität bezieht sich auf ein Mol der Katalysatorvorstufe. Die Daten der Gelpermeationschromatographie (GPC) sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit dem Phenoxyimin-Zirconocen-Komplex **49** (Bedingungen: 250 ml Pentan, 35 °C, 10 bar Ethen, 1h, Zr:Al 1:500).

Nr.	Komplex	Aktivität [kg PE/mol M · h]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
49		2306	7539	306772	40,69

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1. Allgemeines zur Ethenpolymerisation mit Phenoxyimin-Komplexen

Der Mechanismus der Ethenpolymerisation mit Phenoxyimin-Zirconium-Katalysatoren verläuft wie der Mechanismus der Polymerisation mit Metallocenen. Der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) substituiert bei der Aktivierung einen der beiden Chlorid-Liganden durch eine Methylgruppe, der andere wird eliminiert. Es entsteht ein Kation, an dessen freie Koordinationsstelle sich Ethenmoleküle anlagern können. Diese werden dann in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung inseriert. Auf der Molekürückseite entsteht wieder eine freie Koordinationsstelle und der Vorgang kann sich wiederholen^[33,34,38,62].

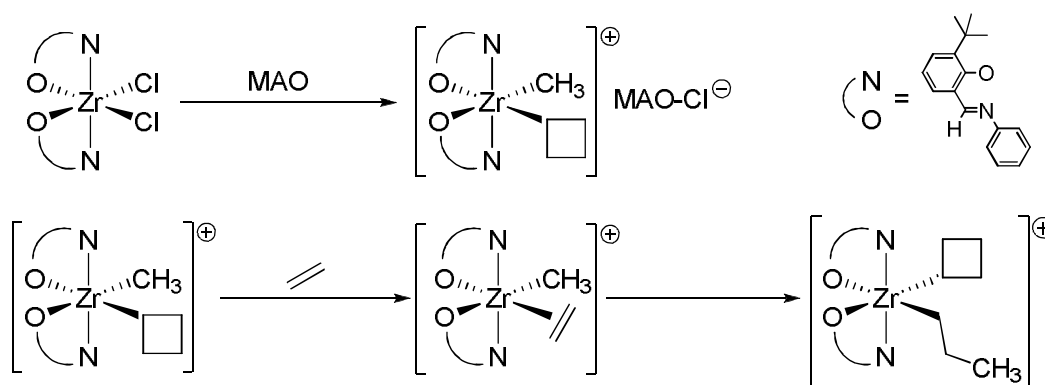


Abb. 37: Mechanismus der Polymerisation mit Phenoxyimin-Zirconium-Katalysatoren.

Analog wie auch bei den Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen können fünf verschiedene Isomere der aktiven Spezies entstehen (Abb. 36). Da für eine erfolgreiche Polymerisation die möglichen Koordinationsstellen cis-ständig sein müssen, kommen die Isomere D und E nicht für die Polymerisation in Frage, da hier die möglichen Koordinationsstellen trans-ständig sind. Auch hier ist Isomer A das energetisch günstigste^[62].

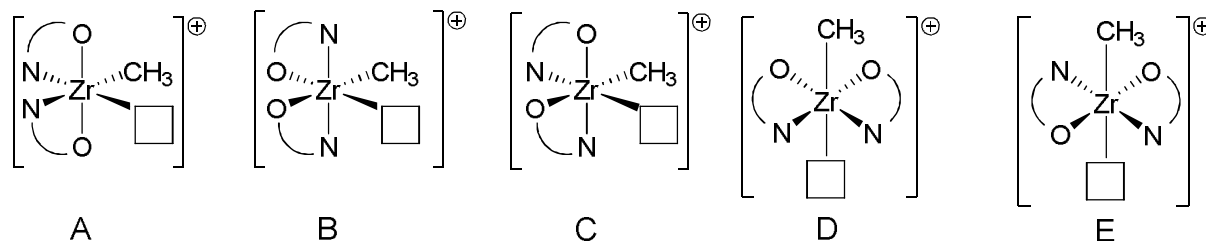


Abb. 38: Mögliche Isomere der aktiven Spezies von Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen.

6.2. Probleme bei der Polymerisation

Phenoxyimin-Komplexe sind nur dann aktiv, wenn sie in einer Ethen-Atmosphäre mit MAO aktiviert werden. Ist das nicht der Fall, wandert einer der beiden Phenoxyimin-Liganden zu einem Aluminiumzentrum des MAO, blockiert so das MAO und deaktiviert damit die Polymerisationsfähigkeit des eigenen Komplexes (Abb. 37)^[63].

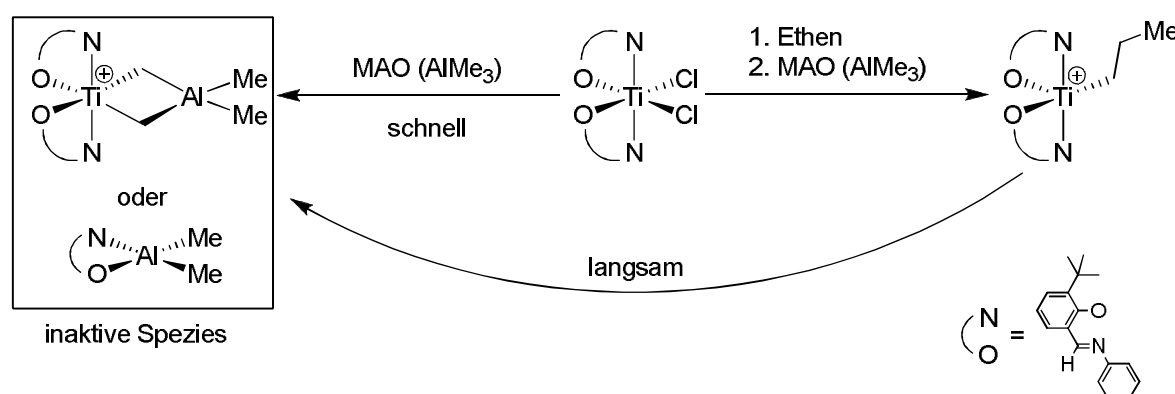


Abb. 39: Aktivierung bzw. Deaktivierung von Phenoxyimin-Komplexen^[63].

6.3. Vergleich der Aktivitäten der Phenoxyimin-Verbindungen

Die Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit den synthetisierten Komplexen werden im Folgenden näher erläutert. Um weitere Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, wurden drei Komplexe (**A**^[40], **B**^[40] und **C**^[40]) aus anderen Arbeiten mit herangezogen.

Fünf der hergestellten Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe waren in der Ethenpolymerisation aktiv.

Vergleicht man nun die Aktivitäten der Komplexe **25**, **21** und **22**, dann stellt man fest, dass die Aktivität bei Komplex **25** mit der aliphatischen Seitenkette am niedrigsten ist. Ist hingegen ein Phenylring vorhanden (Komplex **22**), wird die Aktivität gesteigert. Die beste Aktivität wurde mit Komplex **21** erhalten. Der elektronenschiebende Effekt des Cyclohexylsubstituenten wirkt sich offenbar positiv auf die Polymerisationsaktivität aus.

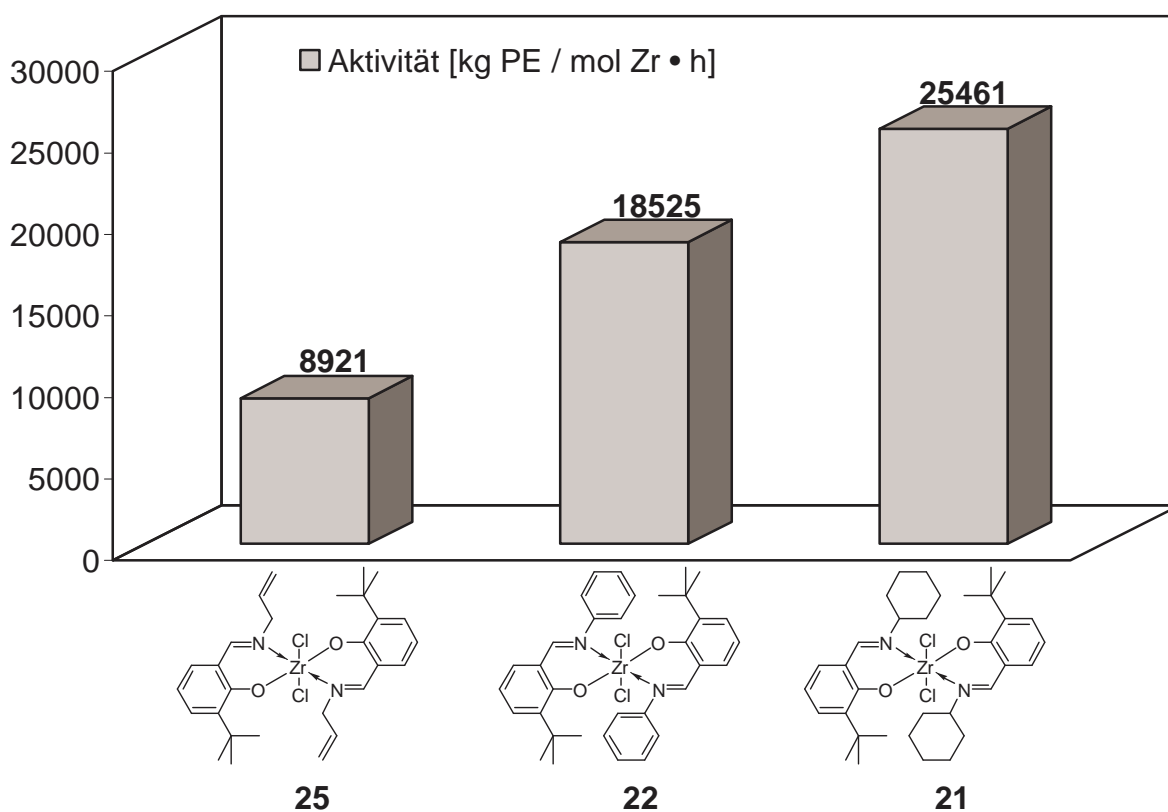


Abb. 40: Aktivitäten der Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe **25**, **21** und **22** (MAO als Cokatalysator).

Die Einführung eines Iodsubstituenten in para-Position zur ehemaligen Hydroxygruppe hat verschiedene Auswirkungen auf die Katalysatoraktivitäten.

Der Iodsubstituent von Komplex **A** hat eine deutliche Herabsetzung der Polymerisationsaktivität im Vergleich zu Komplex **21** zur Folge (Abb. 39). Beim Vergleich von **25** ohne Iodsubstituent und **26** mit Iodsubstituent ist ein kompletter Aktivitätsverlust zu verzeichnen.

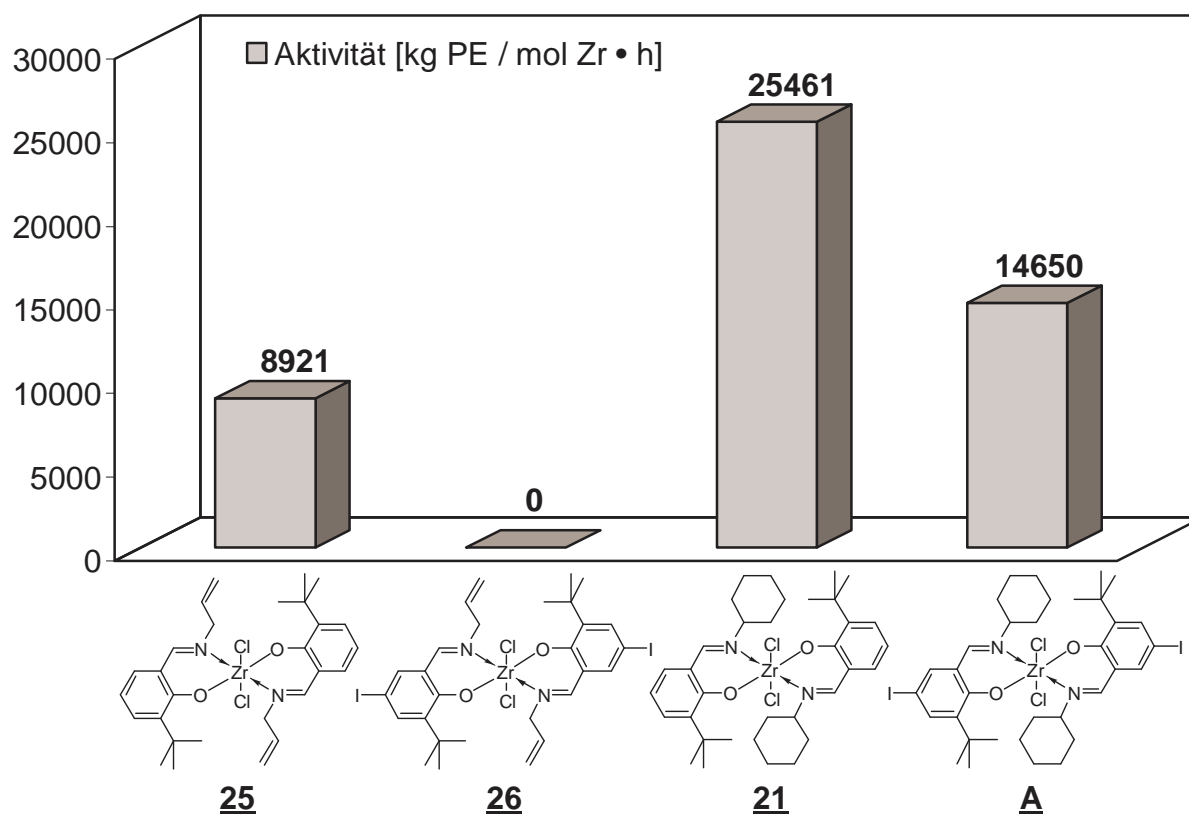


Abb. 41: Aktivitäten der Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe **25**, **26**, **21** und **A**, aktiviert mit MAO.

Bei den Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen **22**, **23**, **B** und **24** mit Phenylsubstituenten am Stickstoff wiederum kommt man zu völlig anderen Ergebnissen.

Hier fällt auf, dass der am Phenylsubstituenten monoiodierte Komplex **B** die niedrigste Aktivität aufweist. Komplex **23** mit dem Iodsubstituenten in para-Position zur ehemaligen Hydroxygruppe weist erstaunlicherweise die höchste Aktivität in dieser Reihe auf. Bei Komplex **24** mit diiodierten Liganden ist die Aktivität auf demselben Niveau wie bei Komplex **22**, der keine Iodsubstituenten enthält. Hier gleichen sich offensichtlich die gegenläufigen Effekte der Iodsubstituenten wieder aus.

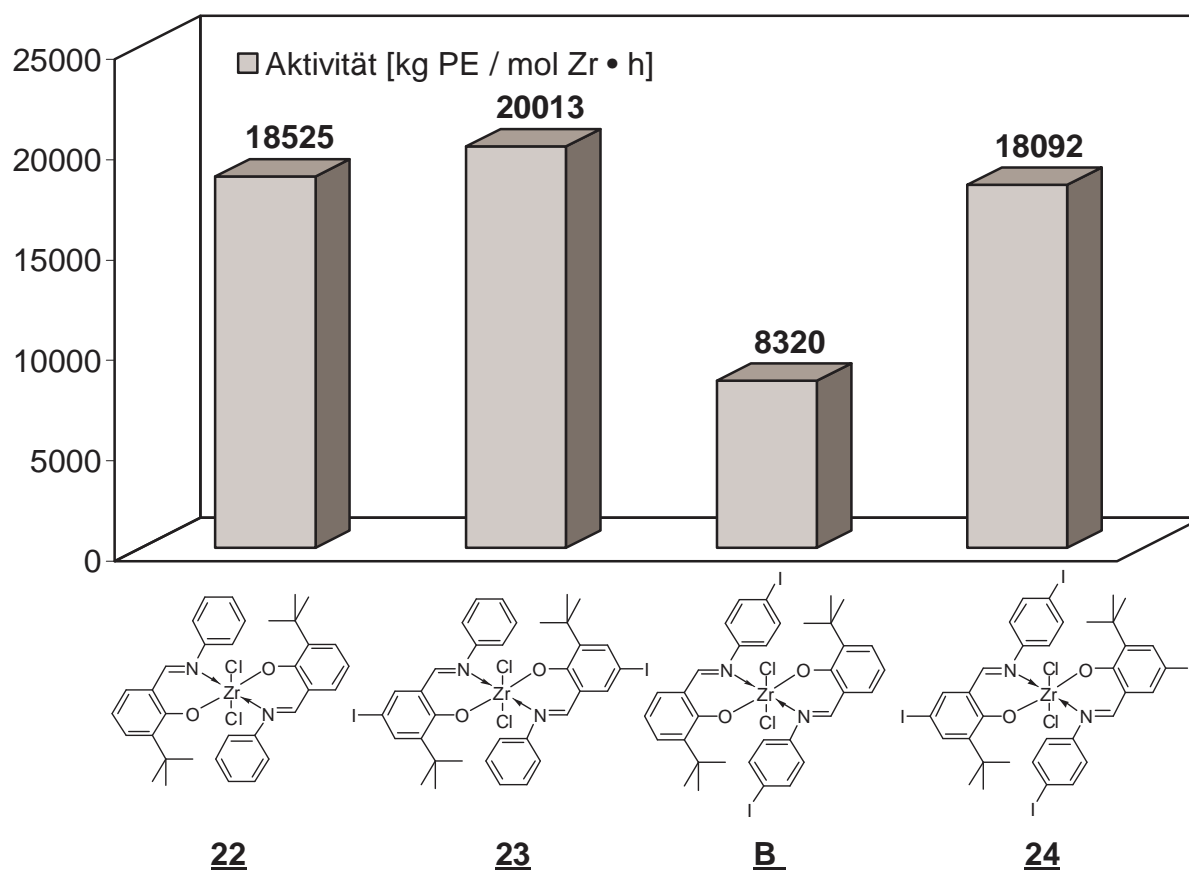


Abb. 42: Aktivitäten der Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe **22**, **B**, **23** und **24**.

6.4. Diskussion der GPC-Spektren der mit Phenoxyimin-Katalysatoren erhaltenen Polyethylene

Phenoxyimin-Katalysatoren mit Cyclohexyl- bzw. Allylsubstituenten produzieren meist Polyethylene mit niedrigeren Polydispersitäten als Katalysatoren mit Phenylsubstituenten. Hat der Phenoxyimin-Komplex allerdings einen 4-Iodphenylsubstituenten, dann ist die Polydispersität wiederum sehr klein. Je kleiner die Polydispersität des erhaltenen Polyethylens, desto kleiner ist die Molekulargewichtsverteilung im GPC. Komplex **21** produziert ein Polyethylen mit der kleinsten Molekulargewichtsverteilung. Ein Iodsubstituent in der *para*-Position zur ehemaligen Hydroxygruppe bewirkt einen Anstieg der Polydispersität. Derselbe Effekt ist bei den Komplexen **22** und **23** zu beobachten, wobei hier die Polydispersität des produzierten Polyethylens wesentlich höher ist. Der allylsubstituierte Komplex **25** erzeugt ebenfalls einen relativ kleinen Wert. Hier kann allerdings kein Vergleich mit dem iodsubstituierten Komplex gezogen werden, da dieser inaktiv war. Bei Komplex

24, bei dem sich wiederum die Effekte von beiden Iodsubstituenten bemerkbar machen, ist die Polydispersität des erzeugten Polyethylens kleiner als bei den Komplexen **22** und **23**, allerdings deutlich höher als bei dem Polyethylen, das aus dem 4-Iodphenylsubstituierten Komplex erhalten wurde.

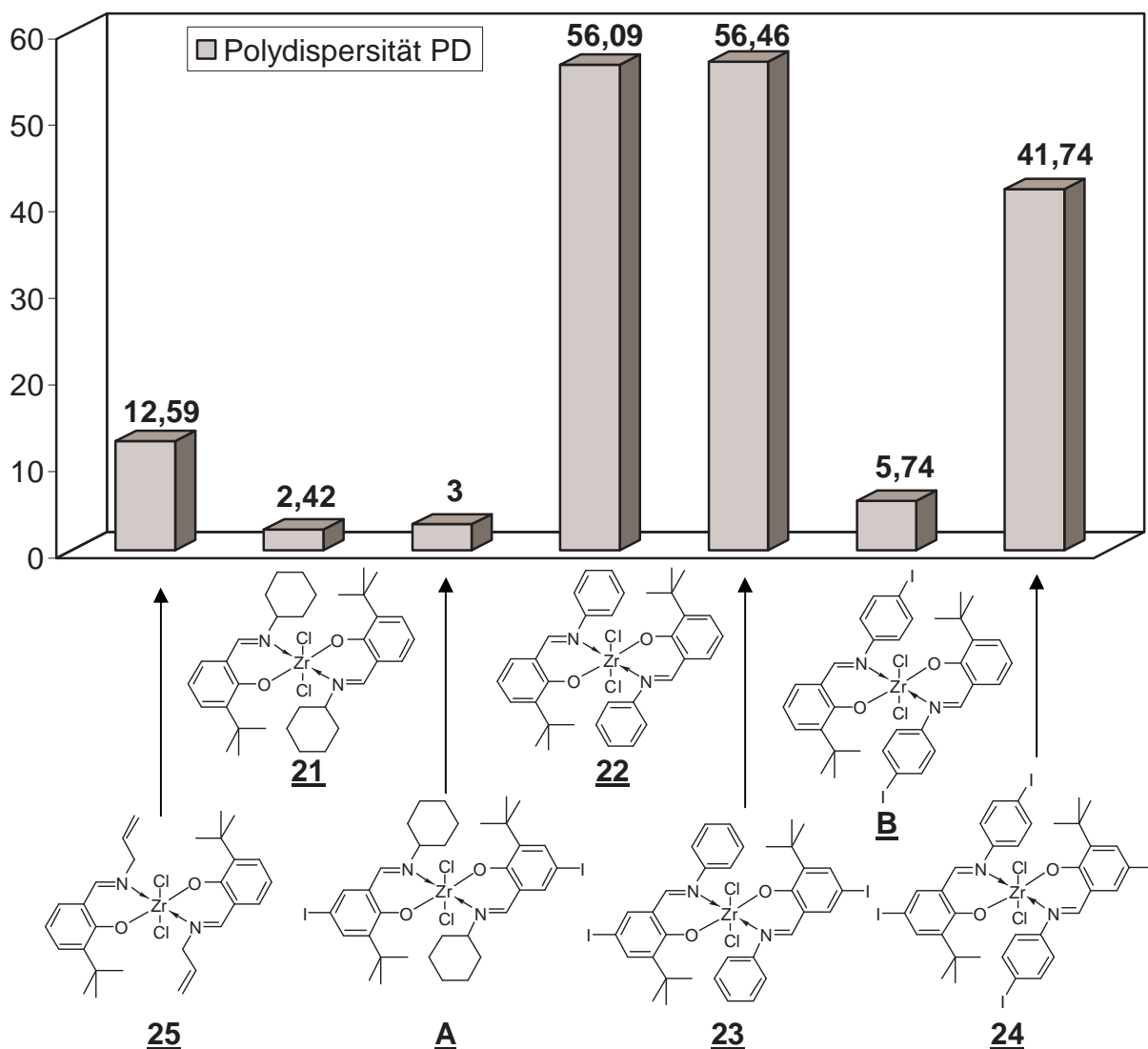


Abb. 43: Polydispersitäten von Polyethylenen, die mit Phenoxyimin-Komplexen erhalten wurden.

Als Beispielspektrum dient das GPC-Spektrum von Polyethylen, das mit Komplex **24**/MAO erhalten wurde.

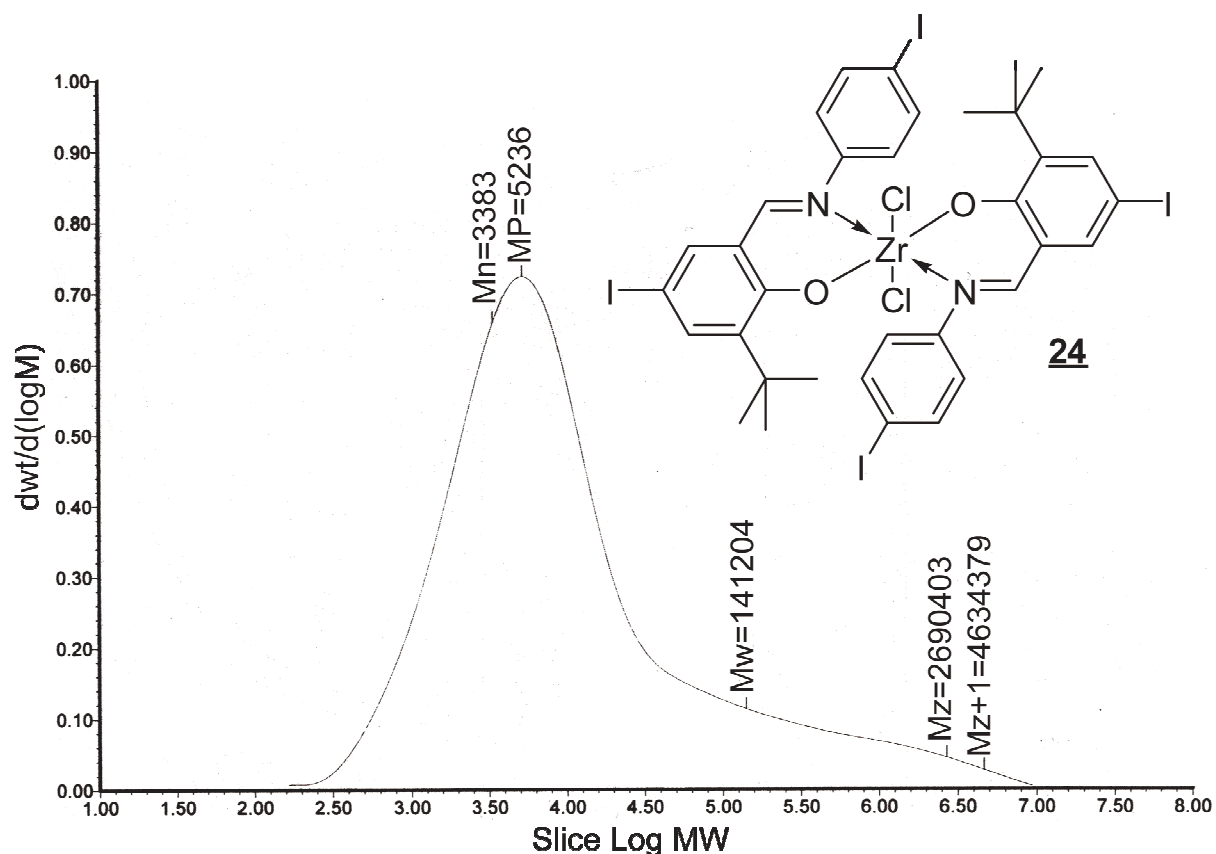


Abb. 44: GPC-Spektrum des Polyethylens, das mit Komplexes **24**/MAO erzeugt wurde.

6.5. Vergleich der Aktivitäten der dreikernigen Komplexe **49**, **B** und **C**

Auch der synthetisierte dreikernige Phenoxyimin-Zirconocen-Komplex war in der homogenen Ethenpolymerisation aktiv. Zum Vergleich mit schon bekannten dreikernigen Komplexen ähnlicher Struktur wird Komplex **C** herangezogen.

Offensichtlich ist es günstiger, wenn die Dreifachbindung nicht direkt über den Indenylrest, sondern über die Brücke mit dem Phenoxyiminrest verbunden ist. Allerdings ist zu bemerken, dass sich hier, wie auch bei Komplex **B**, Substituenten in para-Position des Anilinrestes negativ auf die Aktivitäten auswirken.

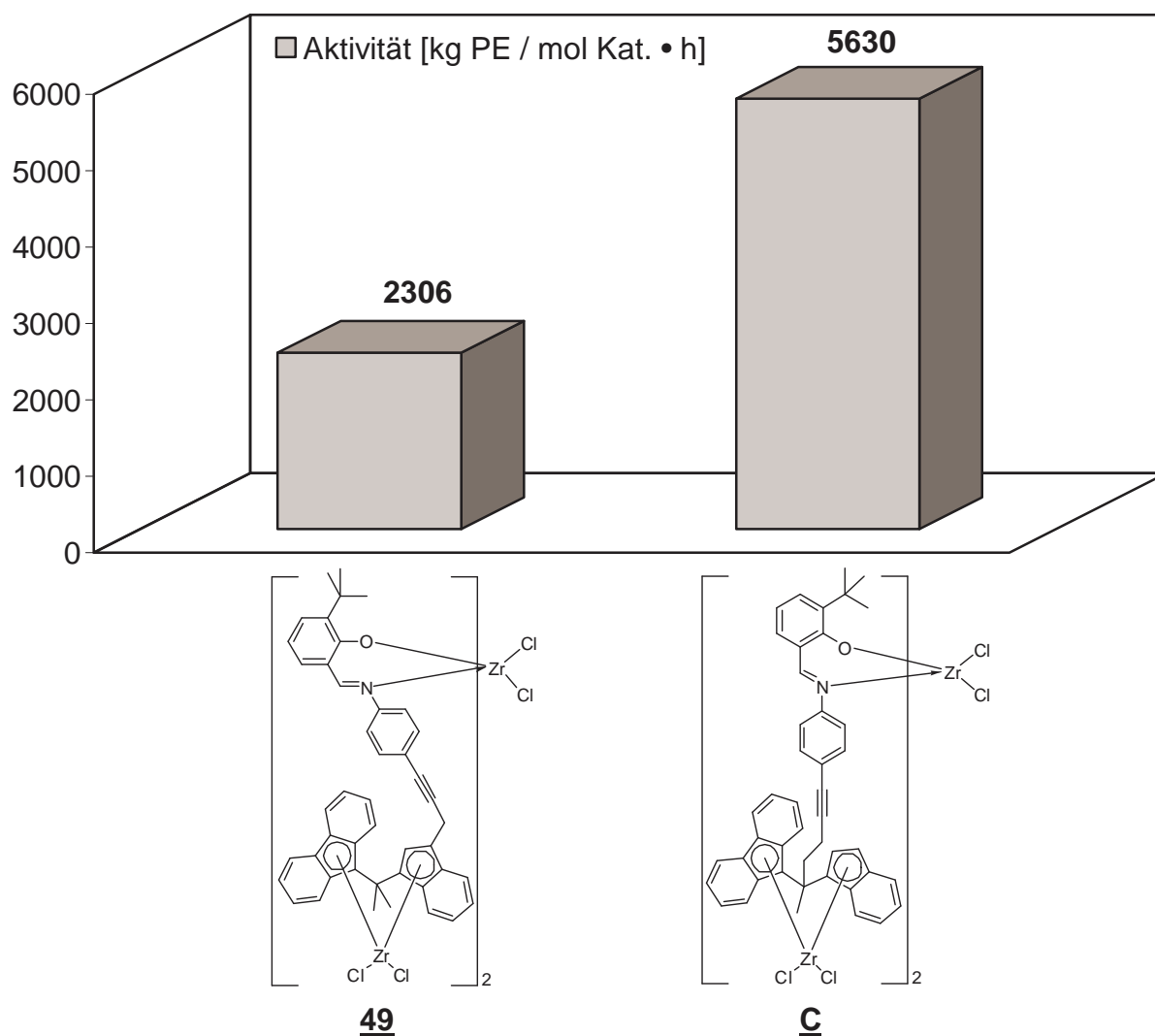


Abb. 45: Aktivitäten der Phenoxyimin-Zirconocen-Komplexe **49** und **C** (MAO als Cokatalysator).

Die aktive Spezies der dreikernigen Phenoxyimin-Zirconocen-Komplexe ist in Abb. 44 dargestellt. Es können hier gleichzeitig drei Polymerketten wachsen. Die zwei verschiedenen aktiven Zentren erzeugen Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten, so dass eine bimodale Molekulargewichtsverteilung erhalten werden kann.

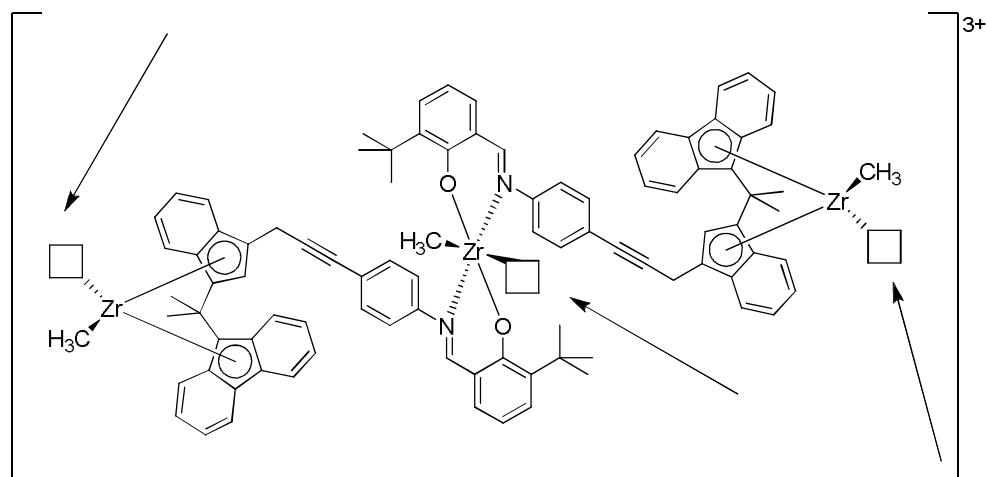


Abb. 46: Die aktive Spezies eines Phenoximin-Zirconocen-Komplexes am Beispiel von 49.

6.6. Erklärung des GPC-Spektrums von Polyethylen, das mit dem dreikernigen Komplex 49/MAO erhalten wurde.

Man kann die Multimodalität des Polymers in Abbildung 45 gut erkennen. Der vordere Teil des GPC-Spektrums zeigt die Gewichtsverteilung des Polymers, das am Phenoximin-Zentrum entstanden ist. Der höhermolekulare Bereich ist deutlich niedriger und stammt vom Metallocenteil. Die Metallocen-Zentren sind bei 40°C noch nicht sonderlich aktiv und erzeugen im Verlauf der Polymerisation offenbar unterschiedliche aktive Zentren, was zu einer deutlich verbreiterten Molekulargewichtsverteilung führt.

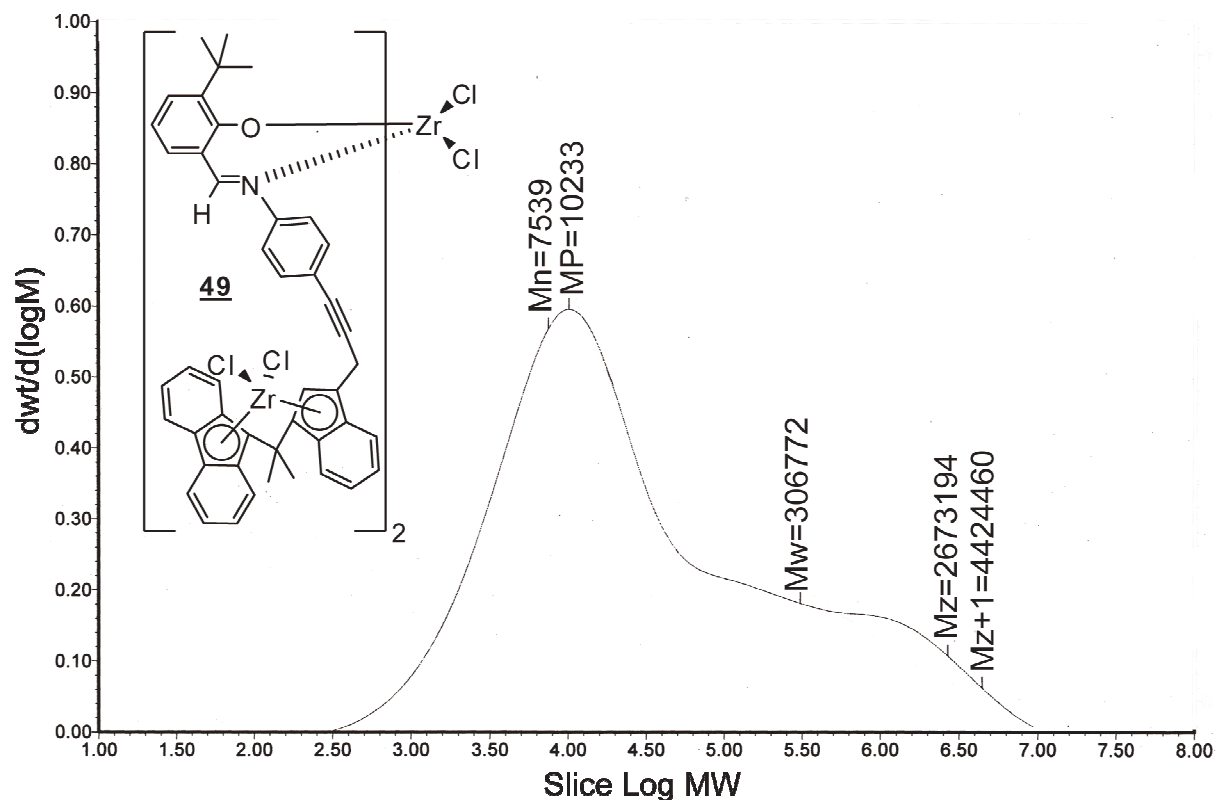


Abb. 47: GPC-Spektrum des Polyethylens, das mit dem dreikernigen Komplexes **49**/MAO erhalten wurde.

6.7. Schlussfolgerungen

Aufgrund der schnellen Deaktivierung der Phenoxyimin-Katalysators ist es sehr schwierig, reproduzierbare Ergebnisse in der homogenen Ethenpolymerisation zu erhalten. Es konnte nicht gewährleistet werden, dass bei jedem Polymerisationsbeginn eine reine Ethenatmosphäre im Autoklaven herrschte. Die Phenoxyimin-Komplexe waren teils schon nach fünf Minuten inaktiv.

Bei den dreikernigen Phenoxyimin-Metallocen-Komplexen ergibt sich zusätzlich ein weiteres Problem. Die ideale Polymerisationstemperatur bei Phenoxyimin-Katalysatoren beträgt 40°C , die von Metallocen-Komplexen wird jedoch meist erst bei 60°C erreicht. Es ist daher günstiger ein System zu finden, bei dem beide Komponenten bei etwa derselben Temperatur ihr volles Potential ausschöpfen. Aus diesen Gründen war es angebracht nach Alternativen zu den Phenoxyimin-Komplexen zu suchen.

B Alternativen zu Phenoxyimin-Verbindungen

7. Versuche zur Synthese von möglichen Alternativ-Verbindungen zu Phenoxyimin-Komplexen

Nachdem sich die dreikernigen Komplexe mit kombinierten Metallocen- und Phenoxyimin-Teilen als nicht ideal erwiesen, wurde nach Alternativen gesucht. Da sich die Probleme vor allem durch Nebenreaktionen des Phenoxyimin-Teils ergaben, musste dieser durch besser geeignete Ligandvorstufen ersetzt werden.

Übergangsmetallkomplexe mit Iminopyridin- und Diiminopyridin-Liganden sind als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation sehr aktiv und schon sehr umfangreich in der Literatur beschrieben^[27-31,64,65]. Variationen dieser Iminopyridin-Komplexe könnten allerdings interessante Katalysatorvorstufen sein. Denkbar ist ein System, bei dem die Positionen des Kohlenstoff-Atoms und des Stickstoff-Atoms der Imin-Funktion getauscht werden.

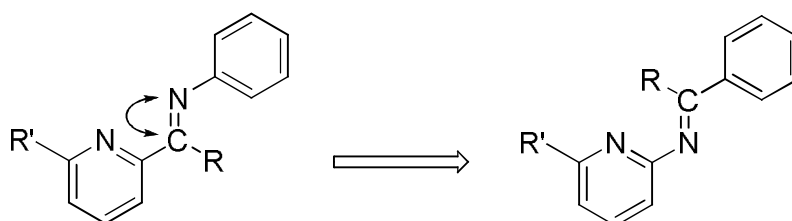


Abb. 48: Mögliche alternative Struktur von Iminopyridin-Derivaten^[46,66].

Dieselbe Umkehrung der Funktionalitäten lässt sich auch bei Diimin-Verbindungen anwenden. Außerdem ist die Verwendung anderer stickstoffhaltiger Verbindungen, wie zum Beispiel N-Phenyl-o-phenylendiamin-Derivaten, denkbar.

7.1. Synthese modifizierter Imin-Verbindungen

Um die oben genannten modifizierten Iminopyridin-Derivate zu erhalten, wurde 2-Aminopyridin mit Benzaldehyd, Molekularsieb (3Å) und einem Katalysator aus Aluminium- und Siliciumoxid in Toluol umgesetzt. Das Produkt **50** aus dieser Schiff-Base-Reaktion wurde in einer Ausbeute von 60% erhalten. Werden bei dieser Reaktion statt Benzaldehyd Acetophenon oder seine Derivate verwendet, findet keine Reaktion statt.

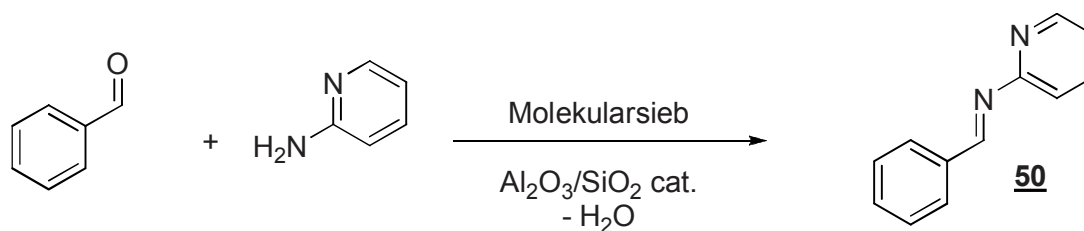


Abb. 49: Synthese von modifizierten Iminopyridin-Ligandvorstufen.

Die Schiff-Base-Reaktion von 4-Chlor-o-phenylendiamin mit Acetophenon bzw. Benzaldehyd ergab die modifizierten Diimin-Derivate **51** und **52**.

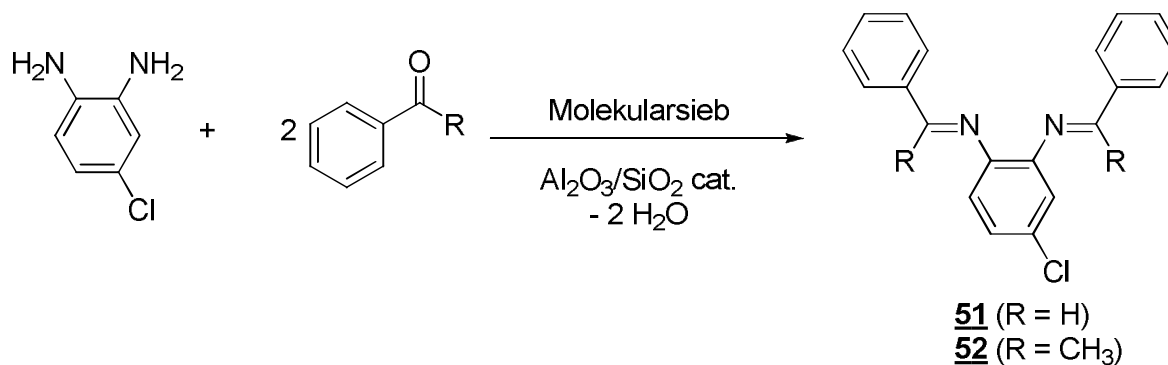


Abb. 50: Synthese von modifizierten Diimin-Verbindungen.

Bei dieser Reaktion fanden je nach Rest **R** auch Ringschlussreaktionen statt. Bei Verbindung **51** entstand ein Fünfringsystem, bei Verbindung **52** wurden zwei verschiedene Sechsringsysteme nachgewiesen (Abb. 49).

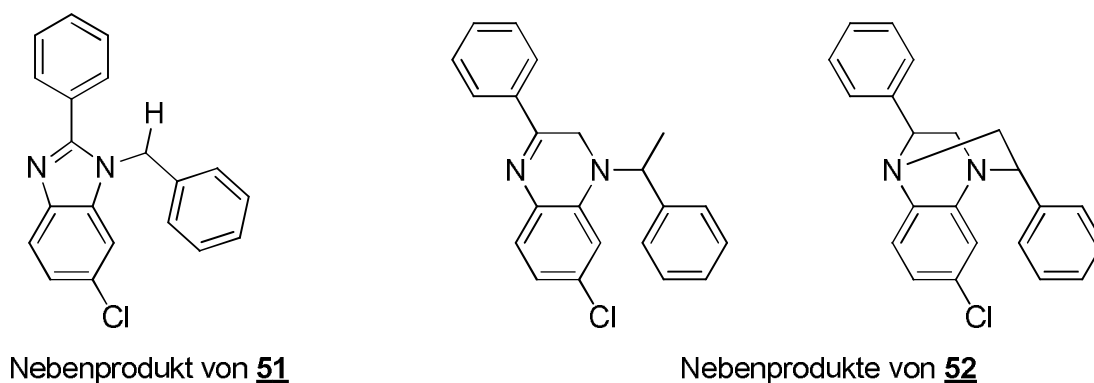


Abb. 51: Cyclische Nebenprodukte bei der Synthese von **51** und **52**.

Da das Verhältnis gewünschtes Produkt zu Nebenprodukt stark auf der Seite der Nebenprodukte lag, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Als dritte mögliche Alternative wurde Verbindung **53** wiederum mittels Schiff-Base-Reaktion aus Benzaldehyd und N-Phenyl-o-phenylendiamin dargestellt.

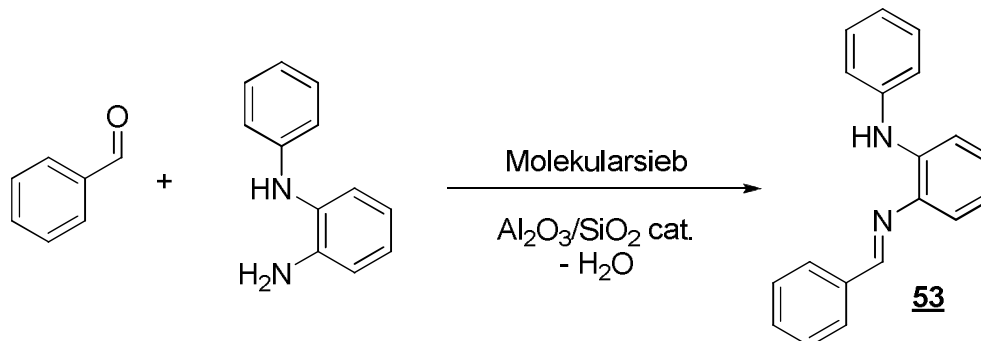


Abb. 52: Synthese von Verbindung **53**.

Diese Reaktion ergab die Imin-Amin-Verbindung **53** in einer Ausbeute von 95%.

7.2. Synthese von Komplexen aus den Verbindungen **50** und **53**

Verbindung **50** wurde mit dem Vanadiumtrichlorid-THF-Addukt in Diethylether umgesetzt. Die Reaktion sollte Komplex **54** ergeben. Die spektroskopische Untersuchung des Produkts zeigte allerdings, dass verschiedene undefinierbare

Verbindungen entstanden waren und die Reaktion somit nicht in die gewünschte Richtung verlief.

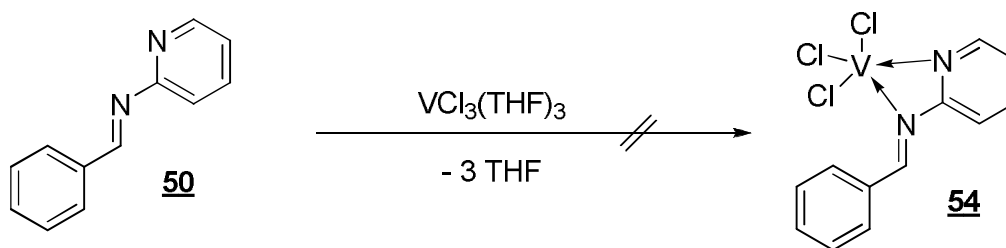


Abb. 53: Versuch zur Synthese von Komplex **54**.

Die angenommene Struktur zeigt, dass das Zentralmetall relativ ungeschützt vorliegt und deshalb wohl weitere Liganden angelagert.

Auch Verbindung **53** wurde mit verschiedenen Metallsalz-Addukten versetzt, um deren Komplexe zu erhalten. So entstand der Vanadium-Komplex **55** in einer Ausbeute von 46%, der Zirconium-Komplex **56** in einer Ausbeute von 85%. Der ebenfalls synthetisierte Titan-Komplex **57** (aus Titan-tetrachlorid(THF)₂) konnte spektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

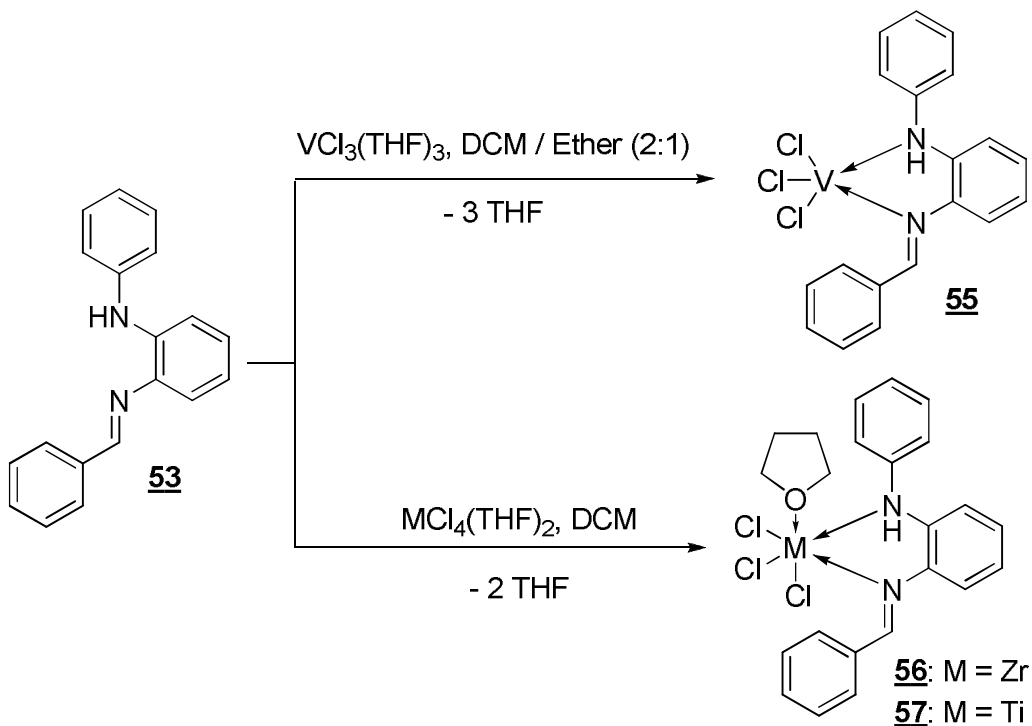


Abb. 54: Synthese der Komplexe **55** - **57**.

7.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 50 sowie 53 - 57

Von den beiden Komplexen 55 und 56 liegen Massenspektren und Elementaranalysen vor.

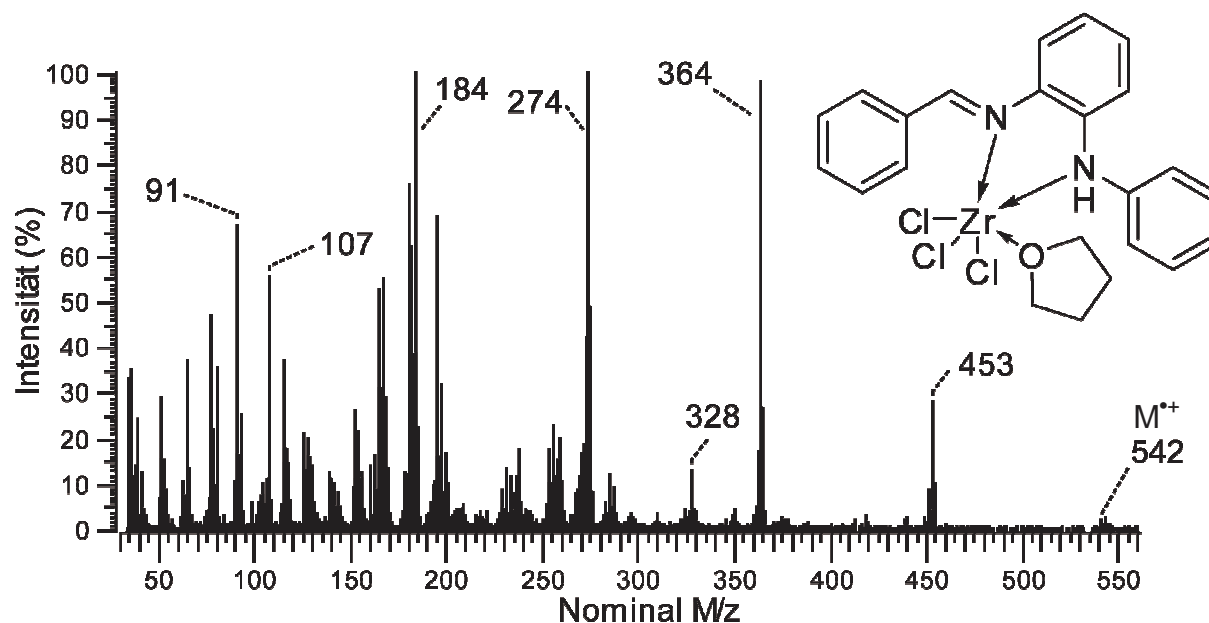
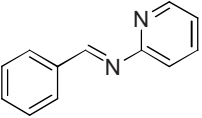
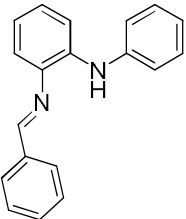


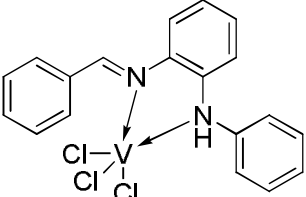
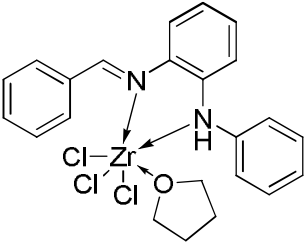
Abb. 55: Massenspektrum des Komplexes 56.

Das Molekülion bei $m/z=542$ ist im Massenspektrum nur mit einer geringen Intensität sichtbar, da der Komplex relativ leicht zerfällt. Bei $m/z = 453$ befindet sich das durch Abspaltung einer Benzyl-Gruppe entstehende Ion. Werden die drei Chlorid-Liganden und das THF-Molekül abgespalten, ergibt sich das Ion bei $m/z = 364$. Das Ion bei $m/z = 274$ entspricht dem freien Liganden und der Basispeak bei $m/z = 184$ ergibt sich aus der Abspaltung von $ZrCl_3(THF)$ und einer Benzyl-Gruppe.

Tab. 16: NMR- und MS-Daten der Verbindungen **50** und **53**.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}	Masse ^{c)}
 <p>50</p>	9,21 s (1H, N=C-H) 8,51 - 8,54 m (1H, Ar-H) 8,01 - 8,05 m (2H, Ar-H) 7,68 - 7,73 m (1H, Ar-H) 7,47 - 7,50 m (3H, Ar-H) 7,35 - 7,37 m (1H, Ar-H) 7,12 - 7,15 m (1H, Ar-H)	162,8 (N=C-H) 161,1; 136,0 (C _q) 148,9; 138,1; 132,0; 129,5; 128,3; 121,8; 119,9 (Ar-CH)	181 M ⁺ (28) 79 M - C ₇ H ₅ N (100)
 <p>53</p>	8,51 s (1H, N=C-H) 7,88 - 7,92 m (2H, Ar-H) 7,44 - 7,48 m (3H, Ar-H) 7,22 - 7,31 m (4H, Ar-H) 7,06 - 7,12 m (4H, Ar-H) 6,92 - 6,97 m (1H, Ar-H) 5,79 s (1H, NH)	157,9 (N=C-H) 145,0; 143,1; 141,6; 136,5 (C _q) 131,0; 129,4; 128,7; 128,6; 122,2; 121,0; 118,4; 117,7 (Ar-CH)	272 M ⁺ (100) 167 M - C ₇ H ₆ N (38)

Tab. 17: MS-Daten der Verbindungen **55** und **56**.

Verbindung	Masse ^{c)}
 <p>55</p>	429 M ⁺ (10) 272 M - VCl ₃ (100) 167 M - C ₇ H ₆ N (52)
 <p>56</p>	542 M ⁺ (5) 453 M - Benzyl (26) 364 M - 3 Cl - THF (96) 272 M - ZrCl ₃ THF (100) 184 M - ZrCl ₃ THF - Benzyl (100)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0). ^{c)} In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%].

7.4. Ethenpolymerisation mit Komplex 56

Komplex 56 wurde auf seine Polymerisationsfähigkeit untersucht. Als Cokatalysator wurde Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis M:Al = 1:2500 eingesetzt. Die Polymerisation wurde über einen Zeitraum von einer Stunde bei einer Temperatur von 60 °C und einem Ethendruck von 10 bar durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde n-Pentan verwendet.

Die Aktivität beträgt lediglich 35 kg PE/mol M · h und ist so niedrig, weil Tetrahydrofuran als Katalysatorgift wirkt.

7.5. Schlussfolgerungen

Anhand der Ergebnisse können die hier vorgestellten Verbindungen die Rolle der Phenoxyimin-Verbindungen nicht übernehmen und es muss ein komplett anderer Weg gefunden werden, verschiedene Verbindungstypen zu koppeln.

C Mehrkernige Komplexe via Hydrosilylierungsreaktionen

8. Hydrosilylierungsreaktionen von ω -alkenylsubstituierten Metallocenligandvorstufen und siliciumhaltigen Liganden

8.1. Allgemeines

In früheren Arbeiten wurden unter anderem amido-funktionalisierte Halbsandwich-Komplexe^[67,68] und gekoppelte zweikernige Metallocen-Komplexe^[41,42,69,70] beschrieben.

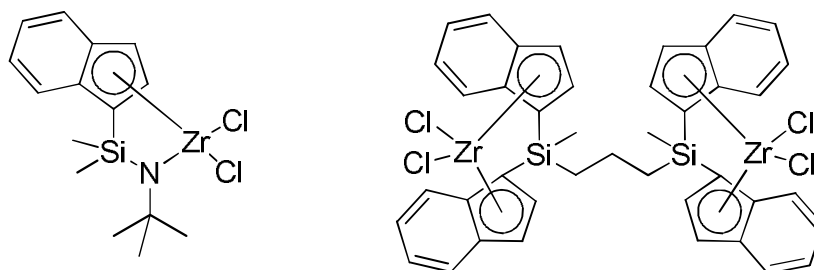


Abb. 56: Amido-funktionalisierte Halbsandwich-Komplexe^[67] und zweikernige Silicium-verknüpfte Metallocen-Komplexe^[69].

Die Hydrosilylierungsreaktion ist eine sehr gute und einfache Möglichkeit, verschiedene Verbindungstypen zu koppeln^[42,70].

Dazu ist eine ω -alkenylsubstituierte Verbindung und eine Siliciumverbindung mit einer Silicium-Wasserstoff-Bindung nötig. Die Reaktion selbst wird durch Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆, „Speier’s catalyst“^[71]) katalysiert.

8.2. Hydrosilylierungsreaktionen mit ω -alkenylsubstituierten Metallocen-Ligandvorstufen

Die in Kapitel 2 beschriebenen Metallocen-Ligandvorstufen **38**, **39** und **41** besitzen ω -Alkenylsubstituenten und können somit für Hydrosilylierungsreaktionen verwendet werden.

Dazu wurde die jeweilige ω -alkenylsubstituierte Verbindung in wenig Pentan gelöst und entweder Dichlormethylsilan oder Chlordimethylsilan zugegeben. Als Katalysator

wurde Hexachloroplatinsäure als Feststoff eingesetzt. Analoge Versuche mit Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat als wässrige Lösung schlugen fehl, weil das als Lösungsmittel verwendete Wasser die Reaktion mit den Metallocen-Ligandvorstufen störte.

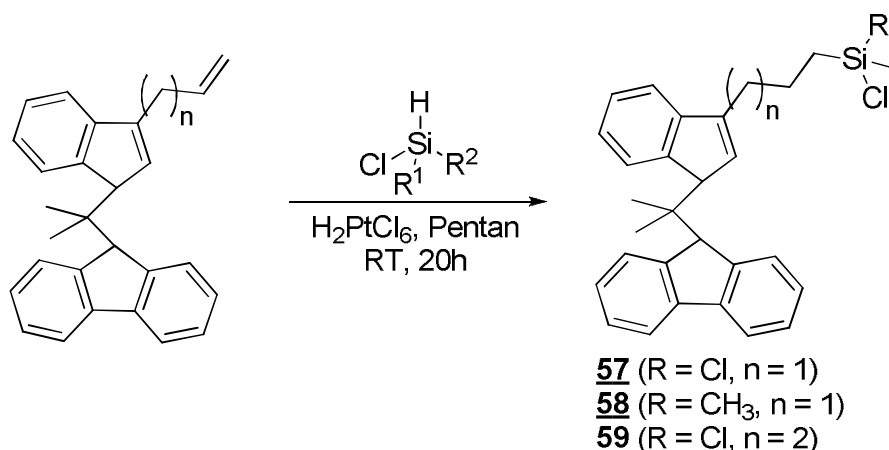


Abb. 57: Hydrosilylierungsreaktion von Metallocen-Ligandvorstufen mit Silanen.

Des Weiteren erwies es sich als sinnvoll, zunächst die Chlorosilan-Derivate an die Metallocen-Ligandvorstufe zu koppeln und erst danach die Chlor-Atome am Silicium zu substituieren. Experimente, bei denen die schon fertigen Silan-Ligandvorstufen mit der Metallocen-Ligandvorstufe gekuppelt werden sollten, lieferten nur Nebenprodukte und nicht umgesetzte Edukte.

8.3. Synthese von amido-funktionalisierten, hydrosilylierten Metallocen-Ligandvorstufen

Wie Reb in seiner Arbeit zeigte^[67], können Chlorsilane mit einfachen Amin-Verbindungen umgesetzt werden. Diese Reaktion wurde verwendet, um eine zweite mögliche Koordinationstelle für Metallsalze zu erhalten.

Die Verbindungen **57** und **58** wurden mit tert-Butylamin in Dichlormethan umgesetzt und ergaben die Verbindungen **60** und **61** in Ausbeuten von 42% (**60**) und 84% (**61**).

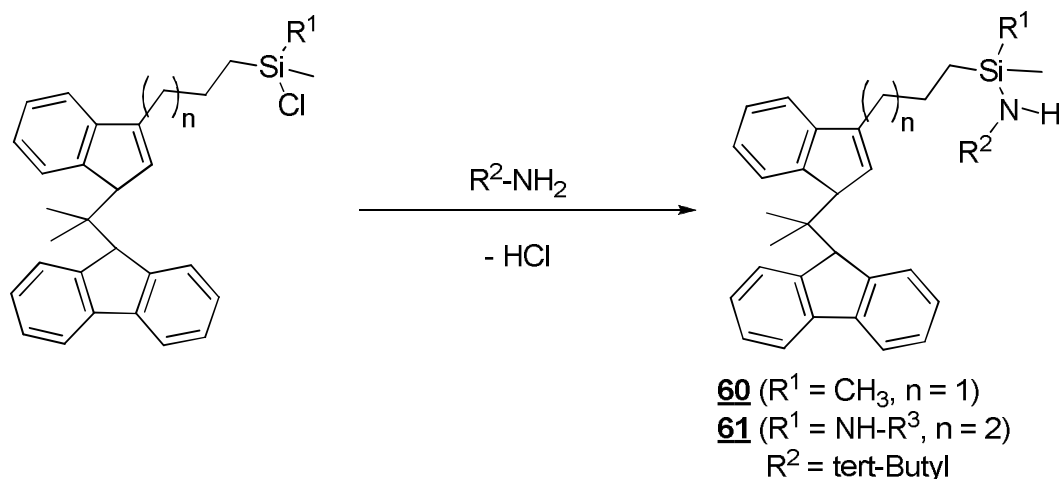


Abb. 58: Reaktionen von hydrosilylierten Verbindungen mit Aminen.

Andere für diese Reaktion interessante Systeme sind Bis- oder Tris-(3,5-Dimethylpyrazol)-Silan-Derivate. Pyrazol, ein Fünfring, bei dem zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sind, weist gewisse Ähnlichkeiten mit Cyclopentadien auf und bietet sie sich für die hier gewünschte Anwendung an. Ein Stickstoff-Atom trägt ein Proton, welches sehr leicht substituiert werden kann. In der Literatur werden Bis- und Trispyrazolysilan-Derivate und auch deren neutrale Komplexe mit verschiedenen Salzen beschrieben^[72,73]. Sie werden zur Komplexierung nicht deprotoniert.

Die Synthese von Verbindung **62** verläuft analog der in Abbildung 56 beschriebenen Weise, nur mit dem Unterschied, dass Triethylamin als Katalysator verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 91%.

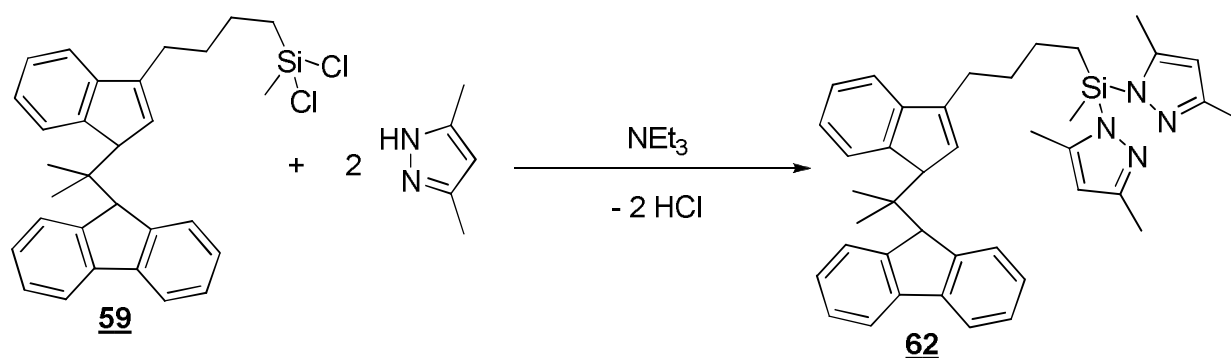


Abb. 59: Reaktion von hydrosilylierten Verbindungen mit Pyrazolyl-Derivaten.

8.4. Synthese des zweikernigen Komplexes **63**

Wie schon erwähnt war es nicht möglich, aus den Verbindungen **60** und **61** Komplexe zu synthetisieren. Verbindung **62** dagegen ergab nach der Deprotonierung in Diethylether mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium bei -78°C und Zugabe von zwei Äquivalenten Zirconiumtetrachlorid Komplex **63** in einer Ausbeute von 69%. Zur vollständigen Deprotonierung des Indenyl- und Fluorenyl-Rests sind zwei Äquivalente n-Butyllithium nötig; für die Umsetzung zu einem Zirconium-Komplex wäre nur ein Äquivalent des Metallsalzes nötig. Da aber auch die beiden neutralen Pyrazolyl-Reste über die Stickstoff-Atome an ein Zirconium koordinieren sollten, wurden zwei Äquivalente Zirconiumtetrachlorid eingesetzt.

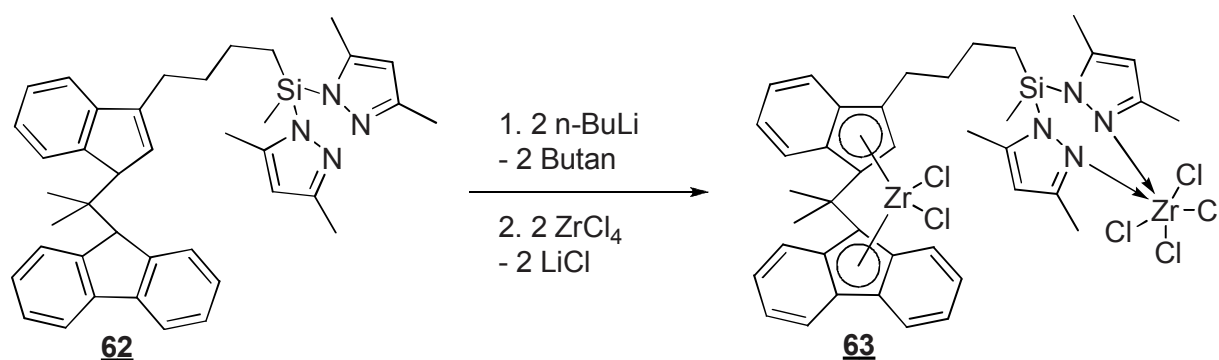


Abb. 60: Darstellung des Komplexes **63**.

8.5. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **57** - **62** und des Komplexes **63**

Die Ligandvorstufen **57** - **62** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Aufgrund der vorhandenen Silicium-Stickstoff-Bindung war eine GC/MS-Analyse nicht sinnvoll. Komplex **63** wurde sowohl mittels NMR-Untersuchungen als auch durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

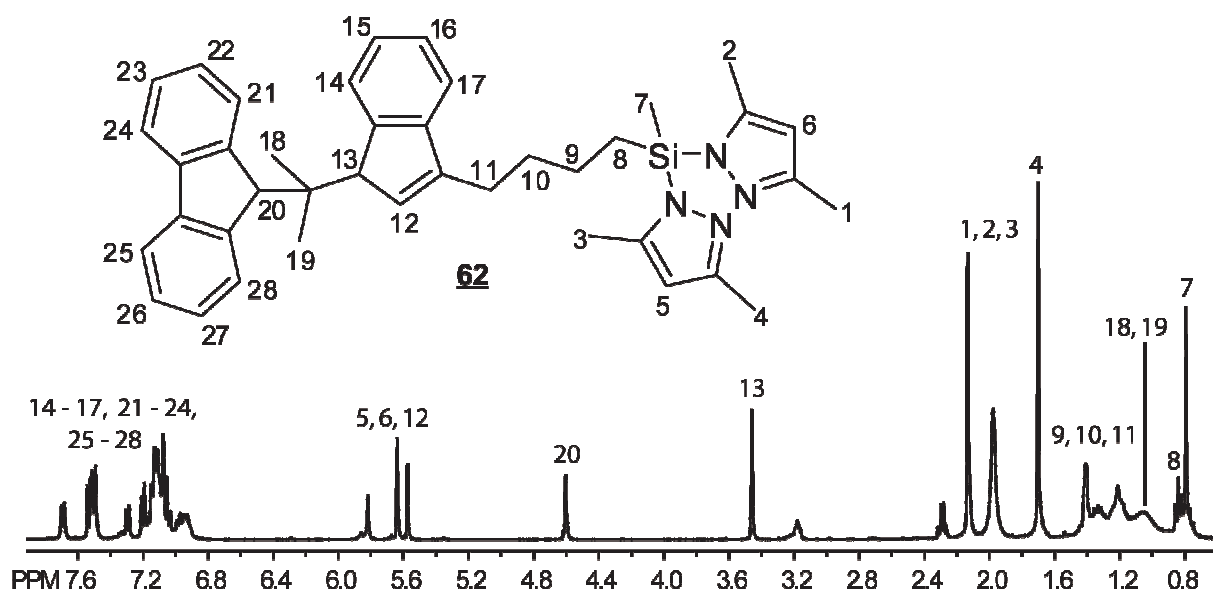


Abb. 61: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **62**.

Bei der Ligandvorstufe **62** sind einige charakteristische Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu finden; zum einen bei $\delta = 4,60$ und $3,46$ ppm, die für das Proton 13 am Indenylring und das Proton 20 am Fluorenylrest stehen. Diese beiden Signale sind im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **63** nicht mehr zu sehen, was auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeutet. Die Methylgruppe am Silicium (7) ergibt ein weiteres charakteristisches Signal bei $\delta = 0,80$ ppm. Die Protonen der beiden Pyrazolylreste (5 und 6) ergeben zwei Signale bei $\delta = 5,57$ und $5,64$ ppm. Die anderen aromatischen Protonen der Indenyl- und Fluorenyl-Ringe befinden sich in einem Bereich zwischen $\delta = 6,93$ und $7,69$ ppm. Die Methylgruppen (1,2,3 und 4) der Pyrazolyl-Ringe zeigen Singulets bei $\delta = 1,70$; $1,98$; $2,13$ und $2,14$ ppm. Bei $\delta = 1,05$ ppm ergeben die Methylgruppen in der Brücke (18 und 19) ein breites Signal, das

offenbar auf die dynamische Umlagerung der Doppelbindung des Indenylrests zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.3.). Im Bereich von $\delta = 1,14$ bis $1,38$ ppm sind die vier Protonen der zwei CH_2 -Gruppen 9 und 10 zu sehen. Die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe 8 befinden sich bei $\delta = 0,84$ ppm. Die Protonen der CH_2 -Gruppen 11 liefern ein Signal bei $\delta = 1,41$.

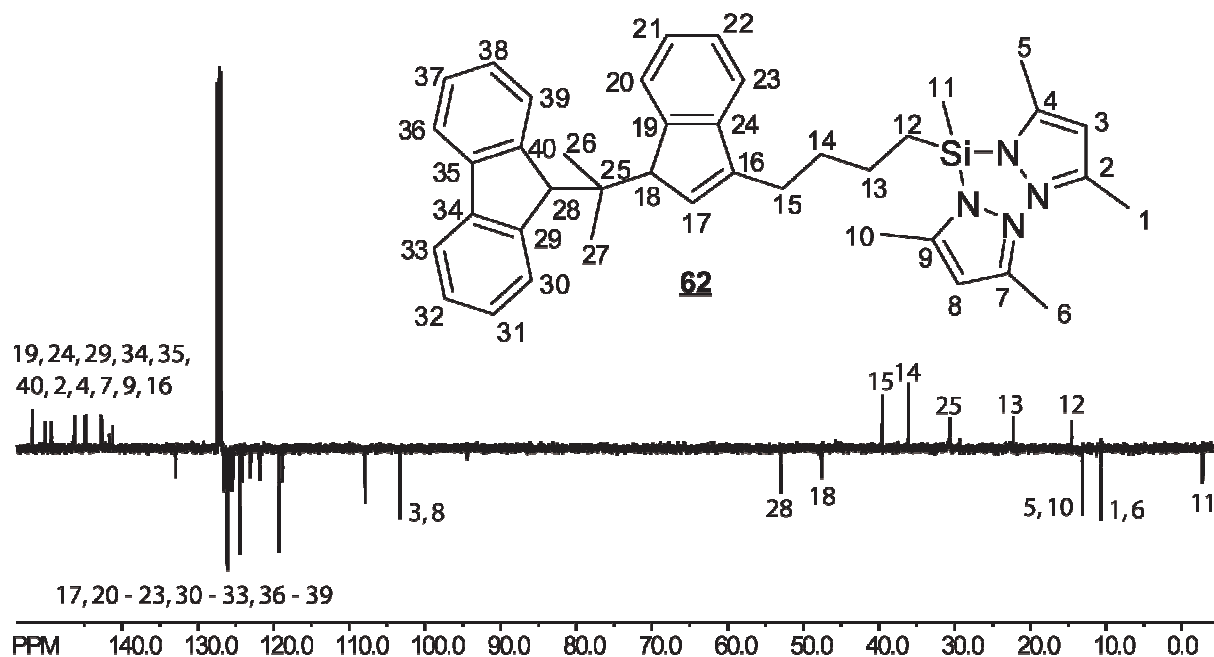


Abb. 62: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **62**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich die Signale für die Kohlenstoffatome 18 am Inden und 28 am Fluoren bei $\delta = 53,0$ und $47,6$ ppm. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe am Silicium ist bei $\delta = -2,7$ ppm zu finden. Ein weiteres charakteristisches Signal befindet sich bei $\delta = 103,3$ ppm. Es entspricht den beiden CH -Gruppen 3 und 8 im Pyrazolyl-Ring. Die Methylgruppen in der Brücke (26 und 27) sind nicht sichtbar. Dies begründet sich wiederum durch den oben erwähnten dynamischen Prozess in Indenylrest. Die Methylgruppen ergeben ein breites, flaches Signal (siehe Kapitel 2.3.).

Im Massenspektrum des Komplexes **63** ist kein Molekülpeak (theoretisch: 1004 g/mol) zu sehen. Diese Eigenschaft haben alle Komplexe dieser Art.

Der Peak bei $m/z = 532$ ergibt sich aus der Abspaltung von Bis-(3,5-dimethyl)-pyrazolymethylsilyl-zirconiumtetrachlorid. $M/z = 479$ ergibt sich durch Abspaltung der vier CH_2 -Gruppen am Indenylring. Der Peak bei $m/z = 424$ entsteht durch die Abspaltung des Metallocenteils Fluorenyl-C-(CH_3)₂-Indenyl-C₂H₄-Zirconiumdichlorid und zwei Chlorid-Liganden am Pyrazolyl-Teil. Eine weitere Abspaltung von Zirconiumdichlorid ergibt das Ion mit $m/z = 260$.

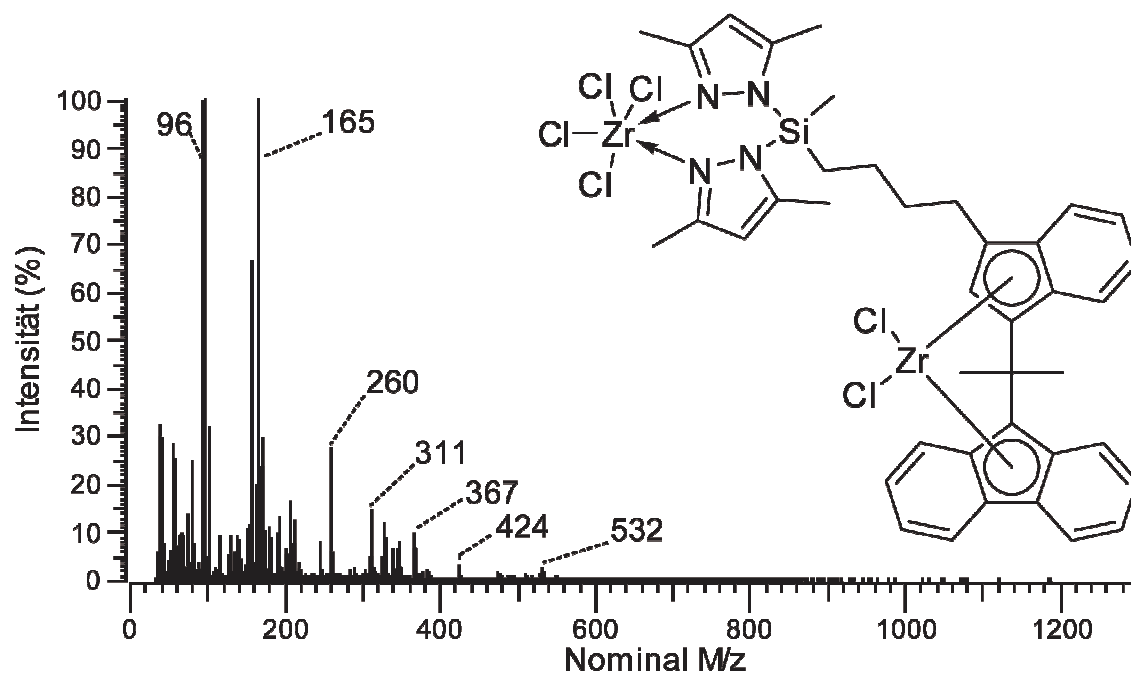
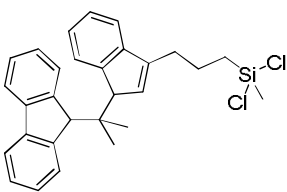
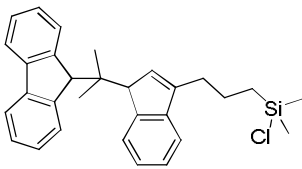
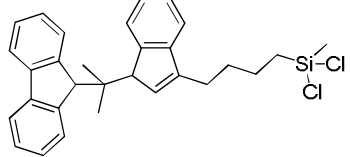
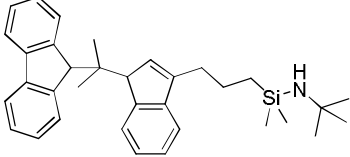
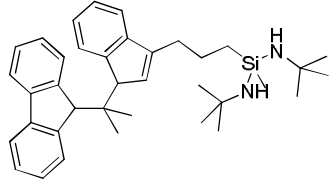


Abb. 63: Massenspektrum von Komplex 63.

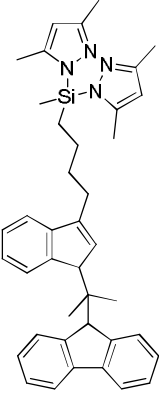
Tab. 18: Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 57 - 62.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}
 <p>57</p>	7,93 d (1H, Ar-H) 7,77 d (1H, Ar-H) 7,69 d (2H, Ar-H) 7,50 - 7,54 m (1H, Ar-H) 7,24 - 7,38 m (5H, Ar-H) 7,05 - 7,14 m (2H, Ar-H) 6,04 s (1H, Ar-H) 4,73 s (1H, Flu-H ⁹) 3,88 s (1H, Ind-H ¹) 1,98 - 2,08 m (2H, CH ₂) 1,55 - 1,77 m (4H, CH ₂) 1,15 - 1,25 m (6H, CH ₃) 0,76 s (3H, Si-CH ₃)	150,6 (2C); 148,8; 144,8 (2C); 143,1; 143,1 (C _q) 136,2; 132,9; 126,5; 126,2; 125,9; 125,8; 125,5; 125,3; 124,6; 124,2; 123,5; 121,9; 119,4 (Ar-CH) 52,9 (Ind-C ¹) 47,4 (Flu-C ⁹) 47,1 (C _q) 39,7; 36,6; 35,5; (CH ₂) 9,9 (Si-CH ₃) ^{c)}

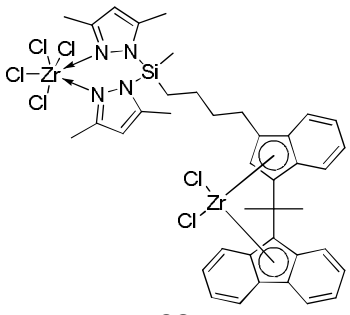
Fortsetzung Tab. 18:

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}
 <p>58</p>	7,95 d (1H, Ar-H) 7,78 d (1H, Ar-H) 7,71 d (2H, Ar-H) 7,54 d (2H, Ar-H) 7,29 - 7,28 m (4H, Ar-H) 7,08-7,16 m (2H, Ar-H) 6,07 s (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ⁹) 3,89 s (1H, Ind-H ¹) 1,98-2,07 m (2H, CH ₂) 1,58-1,66 m (2H, CH ₂) 1,24-1,32 m (2H, CH ₂) 0,86-0,96 m (6H, CH ₃) 0,42 d (6H, Si-CH ₃)	150,4 (2C); 149,4; 144,9 (2C); 142,9; 141,6 (C _q) 132,9; 126,6; 126,3; 126,0; 125,8; 125,5; 125,4; 124,6; 124,3; 123,1; 121,9; 119,4; 118,9 (CH) 52,9 (Ind-C ¹) 47,6 (Flu-C ⁹) 39,7; 36,5; 34,6 (CH ₂) 33,7 (C _q) 13,6 (2C) (CH ₃) 1,3 (Si-CH ₃)
 <p>59</p>	e)	e)
 <p>60</p>	7,94 d (1H, Ar-H) 7,78 d (1H, Ar-H) 7,70 d (2H, Ar-H) 7,54 d (2H, Ar-H) 7,28 - 7,35 m (5H, Ar-H) 7,10 - 7,13 m (1H, Ar-H) 6,09 s (1H, Ar-H) 4,75 s (1H, Flu-H ⁹) 3,89 s (1H, Ind-H ¹) 1,91 - 2,02 m (2H, CH ₂) 1,48 - 1,57 m (4H, CH ₂) 1,12 - 1,31 m (6H; CH ₃) 1,13 s (9H, ^t Bu-CH ₃) 0,06 s (6H, Si-CH ₃)	150,0; 149,8; 144,9; 142,9; 142,8; 141,6; 141,3 (C _q) 133,4; 126,5; 126,3; 126,0; 125,8; 125,7; 125,5; 124,6; 124,2; 123,1; 121,8; 119,5; 118,9 (Ar-CH) 53,0 (Ind-C ¹) 47,8 (Flu-C ⁹) 49,0; 35,1 (C _q) 39,7; 36,5; 35,3 (CH ₂) 33,4 (^t Bu-CH ₃) 0,5 (Si-CH ₃) c)
 <p>61</p>	8,01 d (1H, Ar-H) 7,83 d (1H, Ar-H) 7,76 d (2H, Ar-H) 7,56 - 7,63 q (2H, Ar-H) 7,34 - 7,41 m (5H, Ar-H) 7,17 - 7,20 m (1H, Ar-H) 6,17 s (1H, Ar-H) 4,82 s (1H, Flu-H ⁹) 3,93 s (1H, Ind-H ¹) 1,99 - 2,11 m (2H, CH ₂) 1,56 - 1,66 m (4H, CH ₂) 1,33 s (6H, CH ₃) 1,21 - 1,28 m (18H, ^t Bu-CH ₃) 0,16 s (3H, Si-CH ₃)	150,1; 149,9; 144,9; 142,9; 142,8; 141,7; 141,3 (C _q) 133,5; 126,6; 126,3; 126,1; 125,9; 125,7; 125,6; 124,6; 124,2; 123,2; 121,9; 119,5; 119,0 (Ar-CH) 53,0 (Ind-C ¹) 47,9 (Flu-C ⁹) 48,8 (2C); 34,7 (C _q) 39,8; 36,6; 35,5 (CH ₂) 33,5 (^t Bu-CH ₃) 13,7; 13,8 (CH ₃) 1,3 (Si-CH ₃)

Fortsetzung **Tab. 18:**

Verbindung	¹ H NMR ^{g)}	¹³ C NMR ^{h)}
 <p style="text-align: center;">62</p>	7,69 d (1H, Ar-H) 7,48 - 7,55 m (3H, Ar-H) 7,29 d (1H, Ar-H) 7,09 - 7,21 m (6H, Ar-H) 6,93 - 6,98 m (1H, Ar-H) 5,81 - 5,82 m (1H, Ar-H) 5,64 s (1H, Ar-H) 5,57 s (1H, Ar-H) 4,60 s (1H, Flu-H ⁹⁾) 3,46 s (1H, Ind-H ¹) 2,11 - 2,15 m (4H, CH ₃) 1,68 - 1,71 m (4H, CH ₃) 1,70 s (4H, CH ₃) 1,41 s (2H, CH ₂) 1,17 - 1,28 m (4H, CH ₂) 0,95 - 1,14 s (br, 6H, CH ₃) 0,84 t (2H, CH ₂) 0,80 s (3H, Si-CH ₃)	151,9; 150,2; 149,4; 146,3; 144,9; 144,8; 142,8; 142,6; 141,7 (2C); 141,3 (C _q) 133,0; 125,6; 126,2; 126,1; 126,0; 125,7; 125,4; 124,4; 124,1; 123,0; 121,8; 119,3; 118,9; 107,9; 103,3 (Ar-CH) 53,0 (Ind-C ¹) 47,6 (Flu-C ⁹) 30,5 (C _q) 39,6; 36,1; 30,6; 14,5 (CH ₂) 13,1 (2C) (CH ₃) 10,7 (2C) (CH ₃) -2,7 (Si-CH ₃) c)

Tab. 19: Spektroskopische Charakterisierung des Komplexes 63.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	Masse ^{f)}
 <p style="text-align: center;">63</p>	7,46 - 7,99 m (4H, Ar-H) 7,01 - 7,44 m (6H, Ar-H) 6,71 - 6,99 m (2H, Ar-H) 5,73 - 5,96 m (1H, Ar-H) 2,06 - 2,53 m (8H, CH ₂) 1,41 - 1,90 m (6H, CH ₃) 1,08 - 1,40 m (6H, CH ₃) 0,63 - 0,98 m (6H, CH ₃) 0,22 - 0,63 m (3H, Si-CH ₃)	1004 M ⁺ (0) 532 M - Pz(Me ₂) ₂ SiMeZrCl ₄ (5) 479 M - Pz(Me ₂) ₂ SiMeZrCl ₄ - C ₄ H ₈ (4) 424 M - Flu-C(CH ₂)-Ind-C ₂ H ₄ -ZrCl ₂ (8) 260 M - Flu-C(CH ₂)-Ind-C ₂ H ₄ -ZrCl ₂ - ZrCl ₂ (30) 165 Fluoren (100) 96 Pz(Me ₂) (100)

a) δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24).b) δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0).c) CH₃-Gruppen in der Brücke nicht sichtbar.

e) ohne weitere Charakterisierung weiterverwendet.

f) In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%].

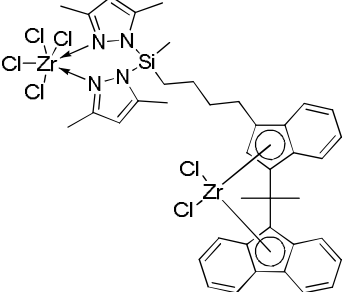
g) δ [ppm] rel. C₆H₆ (7,15). h) δ [ppm] rel. C₆D₆ (128,0).

8.6. Ethenpolymerisation mit dem Komplex **63**: Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex **63** zeigte Aktivität in der Ethenpolymerisation. Das als Cokatalysator verwendete Methylaluminoxan (MAO) wurde im Verhältnis Zr:Al = 1:2500 eingesetzt. Der Ethendruck für diese Polymerisation betrug 10 bar über einen Zeitraum von einer Stunde bei einer Temperatur von 60°C. Das verwendete Lösungsmittel war n-Pentan. Der Komplex lieferte ausschließlich Polyethylene.

Die Aktivität und die Daten aus den DSC-Messungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tab. 20: Ergebnis der Ethenpolymerisation mit **63**/MAO (Bedingungen: 250 ml n-Pentan, 60°C, 10 bar Ethen, 1h, Zr:Al 1:2500).

Nr.	Komplex	Aktivität $\frac{[\text{kg}] \text{PE}}{[\text{mol}] \text{Zr} \cdot \text{h}}$	DSC Smp. [°C] ΔH_m [J/g] α [%]
63		159	134,39 162,96 56

Bei dem entstandenen Polymer zeigten DSC-Untersuchungen zwei Schmelzpunkte bei 108,83°C und 162,96°C. Dies könnte darauf hindeuten, dass zwei verschiedene Polyethylene entstanden sind und eventuell eine bimodale Molekulargewichtsverteilung vorliegt.

D Einkernige Komplexe mit Silicium-Stickstoff-Bindungen

9. Silylamino-Verbindungen und siliciumverbrückte N-heterocyclische Ligandvorstufen

9.1. Allgemeines

Für die Ethenpolymerisation sind schon viele einkernige Systeme getestet worden. Abgesehen von den Metallocen-Komplexen zeigten auch Diimin-, Phenoxyimin- und Diiminopyridin-Komplexe gute Aktivitäten. Diese Komplexe sind aber schon jahrelang ausgiebig erforscht worden, so dass hier nur wenige neue Erkenntnisse gewonnen werden können. Folglich müssen neue Systeme entwickelt werden.

Die in Kapitel 8 kurz vorgestellten Pyrazolysilyl-Verbindungen sind bisher noch kaum erforscht^[72,73]. Da sie leicht zu synthetisieren und laut Literatur auch in der Ethenpolymerisation aktiv sind, lohnt sich eine genauere Untersuchung. Analog zu diesen Verbindungen können auch weitere Silicium-verknüpfte Amino-Verbindungen dargestellt werden. Als Amino-Verbindung kann z.B. Benzimidazol verwendet werden. Von Benzimidazol-Verbindungen ist bekannt, dass sie, wenn zwei Benzimidazol-Moleküle über Kohlenstoffbrücken verknüpft sind, in der Ethenpolymerisation aktiv sind^[45]. Außerdem produzieren sie Polymere mit bimodalen Molekulargewichtsverteilungen. Die dafür nötige Asymmetrie wird durch Aktivierung der Komplexe mit MAO erreicht^[42,45].

Weitere denkbare Verbindungen sind Silicium-verbrückte 2-Aminopyridin-Verbindungen.

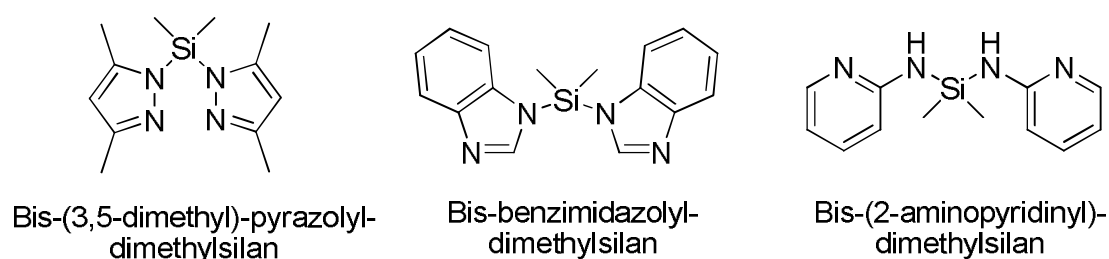


Abb. 64: Übersicht über mögliche Silicium-verbrückte Bis-Amino-Verbindungen.

Diese Verbindungen bilden bei der Komplexbildung wie die Diiminopyridin-Verbindungen neutrale Liganden, da sie über die Stickstoff-Atome an das Metallsalz koordinieren. Als Metallsalze kommen Eisentrichlorid (FeCl_3), Tris(tetrahydrofuran)-vanadiumtrichlorid ($\text{VCl}_3(\text{THF})_3$), Bis(tetrahydrofuran)zirconium-tetrachlorid ($\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$) und Bis(tetrahydrofuran)titan-tetrachlorid ($\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$) sowie Dimethoxyethannickel-dibromid (NiBr_2DME) in Frage. Die Tetrahydrofuran- bzw. Dimethoxy-ethan-Addukte werden benötigt, um die Koordination der Ligandvorstufen an die Metallzentren zu erleichtern, da die reinen Metallsalze in den für die Komplexsynthese benötigten Lösungsmitteln unlöslich oder kaum löslich sind.

Nachfolgend werden die Silicium-verbrückten Amino-Verbindungen und ihre Komplexe näher untersucht.

9.2. Darstellung von Silylamino-Verbindungen und siliciumverbrückten N-heterocyclischen Ligandvorstufen

9.2.1. Bis- und Tris-(3,5-dimethyl)-pyrazolysilyl-Derivate

Die Darstellung von Bis- und Tris-(3,5-dimethyl)-pyrazolysilyl-Verbindungen erfolgte durch Umsetzung von zwei oder drei Äquivalenten des 3,5-Dimethylpyrazolys mit Dichlordimethylsilan oder Trichlormethylsilan^[73]. Als Lösungsmittel diente Dichlormethan. Wichtig war bei dieser Reaktion die Verwendung der Base Triethylamin im Überschuss, die gleichzeitig als Katalysator diente. Die Ausbeuten betragen 90-98%.

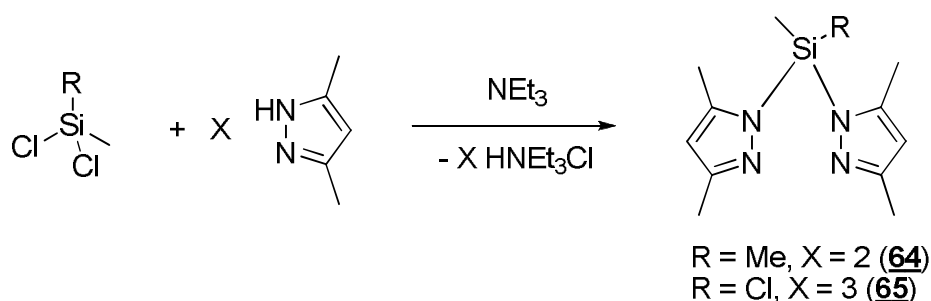


Abb. 65: Darstellung der Bis- und Tris-(3,5-dimethyl)-pyrazolysilyl-Derivate **64** und **65**^[73].

9.2.2. Benzimidazolylsilyl-Derivate

Auch hier wurde das Amin mit Dichlordimethylsilan in Dichlormethan mit Triethylamin als Katalysator umgesetzt. Die Ausbeute lag bei 23%.

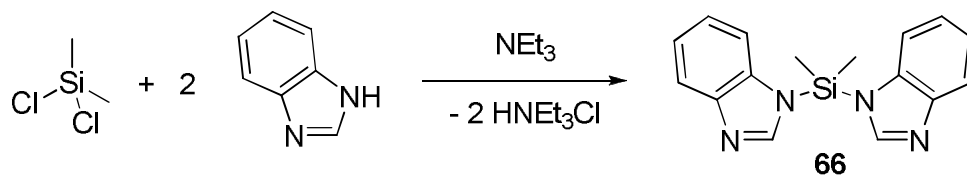


Abb. 66: Darstellung von Benzimidazolyldimethylsilan (**66**).

9.2.3. 2-Aminopyridinylsilyl-Derivate

Bei dieser Synthese wurde zunächst Dichlordimethylsilan bei 0°C mit Triethylamin versetzt und nach einer Stunde über 30 Minuten bei 0°C 2-Aminopyridin zugegeben. Nach weiteren sieben Stunden war das Produkt **67** in einer Ausbeute von 60% entstanden.

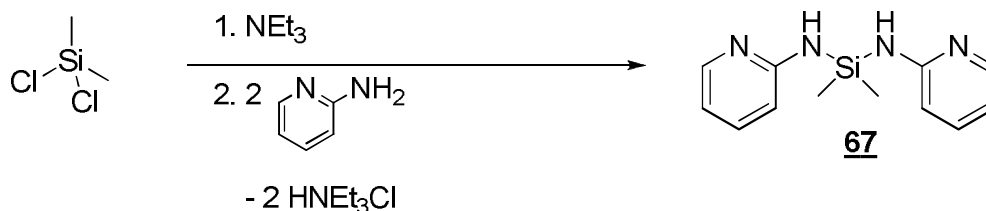


Abb. 67: Darstellung von Bis(2-aminopyridinyl)dimethylsilan **67**.

Mit der in Kapitel 9.2.1 und 9.2.2 beschriebenen Methode konnte Verbindung **67** in Ausbeuten von maximal 10% erhalten werden.

9.2.4. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **64** - **67**

Alle vier Verbindungen wurden mittels NMR-Spektrometrie charakterisiert. Im Folgenden wird Verbindung **65** etwas näher betrachtet.

Im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **65** sind die Protonen der Pyrazolyl-Reste identisch. Bei δ = 1,38 ppm befindet sich das Signal für die Methylgruppe am

Silicium-Atom. Das Signal für die drei Methylgruppen (2, 2' und 2'') der Pyrazolyl-Reste, die dem Silicium näher sind, liegt bei $\delta = 1,58$ ppm; die restlichen drei Methylgruppen (4, 4' und 4'') sind bei $\delta = 2,26$ ppm zu sehen, die aromatischen CH-Gruppen (3, 3' und 3'') bei $\delta = 5,90$ ppm.

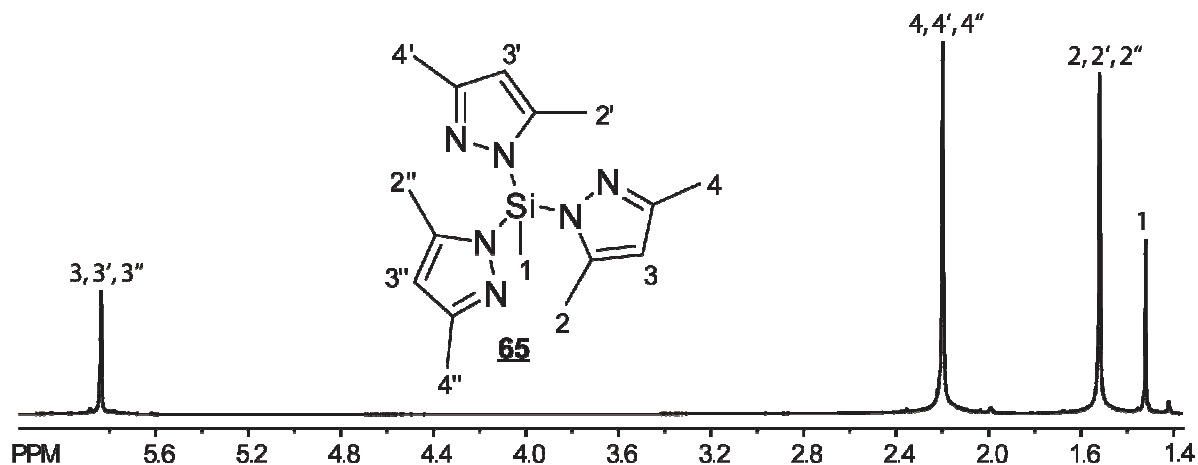


Abb. 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **65**.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind sechs Signale zu verzeichnen. Bei $\delta = -0,2$ ppm findet sich das Signal für die Methylgruppe am Silicium. Die Methylgruppen 2, 2' und 2'' ergeben ein Signal bei $\delta = 10,7$ ppm. Das Signal bei $\delta = 14,0$ ppm entspricht den Methylgruppen 6, 6' und 6''. Die aromatischen CH-Gruppen im Pyrazolyl-Rest sind bei $\delta = 105,1$ ppm zu finden. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Pyrazolyl-Ringe (3, 3', 3'', 5, 5' und 5'') ergeben zwei Signale bei $\delta = 148,5$ ppm (3, 3' und 3'') und $\delta = 152,3$ ppm (5, 5' und 5'').

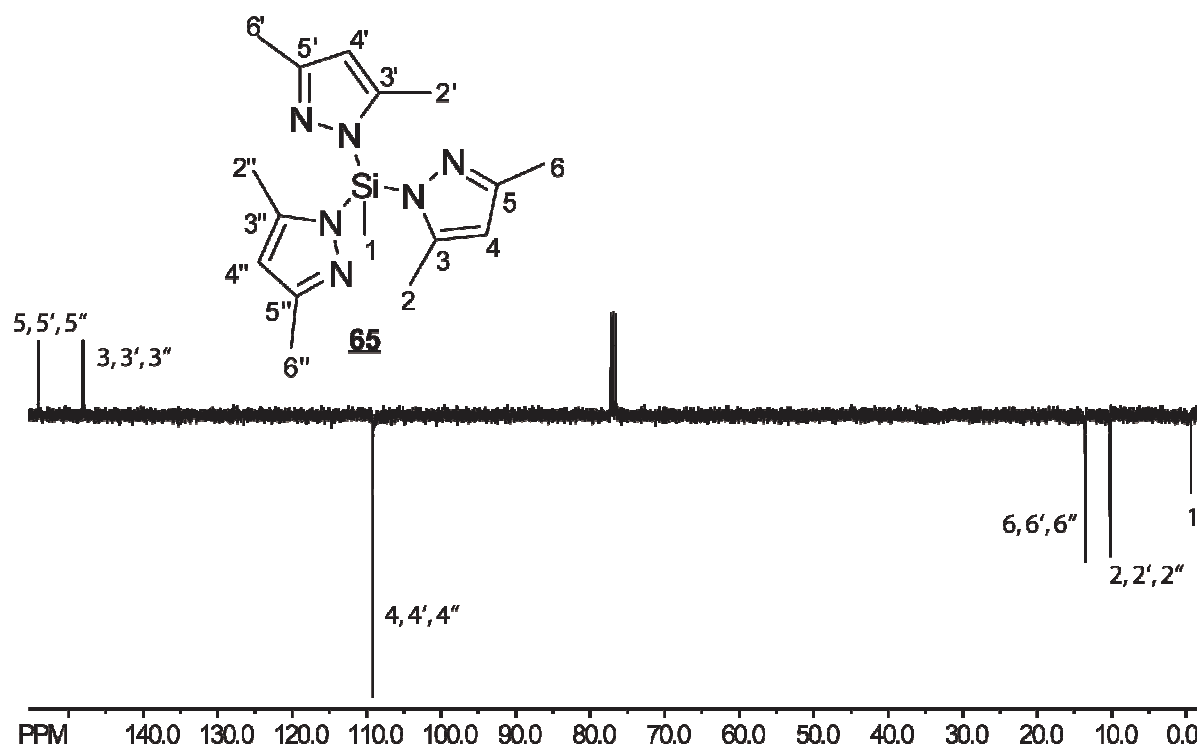
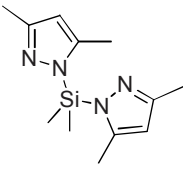
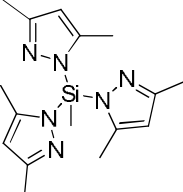
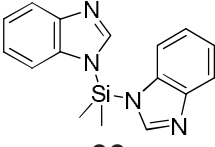
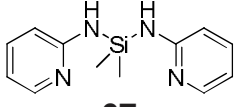


Abb. 69: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **65**.

Tab. 21: NMR- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen **64** - **67**.

Verbindung	^1H NMR ^{a)}	^{13}C NMR ^{b)}
 <p>64</p>	5,82 s (2H, Ar-H) 2,20 s (6H, CH ₃) 1,84 s (6H, CH ₃) 0,88 s (6H, Si-CH ₃)	152,3 (2C); 146,9 (2C) (C _q) 108,3 (2C) (Ar-CH) 13,4 (2C); 11,0 (2C) (CH ₃) -0,9 (2C) (Si-CH ₃)
 <p>65</p>	5,90 s (3H, Ar-H) 2,26 s (9H, CH ₃) 1,58 s (9H, CH ₃) 1,38 s (3H, Si-CH ₃)	154,5 (3C); 148,5 (3C) (C _q) 105,1 (3C) (Ar-H) 14,0 (3C); 10,7 (3C) (CH ₃) -0,2 (Si-CH ₃)
 <p>66</p>	8,04 s (2H, Ar-H) 7,09 - 7,33 m (8H, Ar-H) 1,15 s (6H, Si-CH ₃)	136,3; 136,1 (C _q) 145,3; 124,0; 123,7; 121,0; 112,3 (Ar-CH) -1,1 (Si-CH ₃)

Fortsetzung **Tab. 21:**

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}
 67	8,01 d (2H, Ar-H) 7,28-7,39 m (2H, Ar-H) 7,19-7,20 m (2H, Ar-H) 6,49 d (1H, Ar-H) 6,42 d (1H, Ar-H) 4,32 s (2H, NH) -0,02-0,49 m (6H, Si-CH ₃)	147,6; 147,5; 137,4; 137,1; 113,6; 113,3; 109,7; 108,2 (Ar-CH) -1,1 (Si-CH ₃)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0).

9.3. Darstellung und Ethenpolymerisation mit den Komplexen 68 - 76

9.3.1. Eisen-Komplexe (68 - 70)

Zur Darstellung von Eisen-Komplexen aus Silicium-verbrückten Amino-Verbindungen wurde die jeweilige Ligandvorstufe erst in Diethylether gelöst und dann mit der äquimolaren Menge Eisentrichlorid versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurden die Komplexe in Ausbeuten von 45-55% gewonnen.

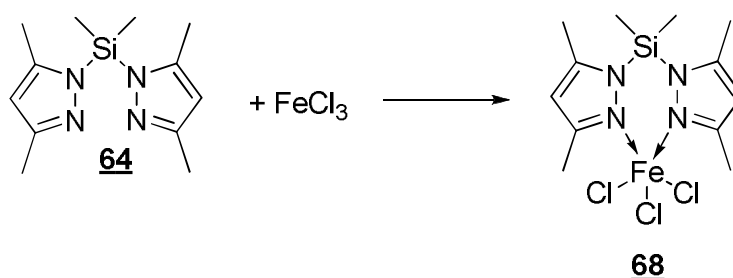


Abb. 70: Darstellung des Eisen-Komplexes 68 aus der Verbindung 64.

In analoger Weise wurden auch die Komplexe 69 und 70 erhalten (s. Abb. 69).

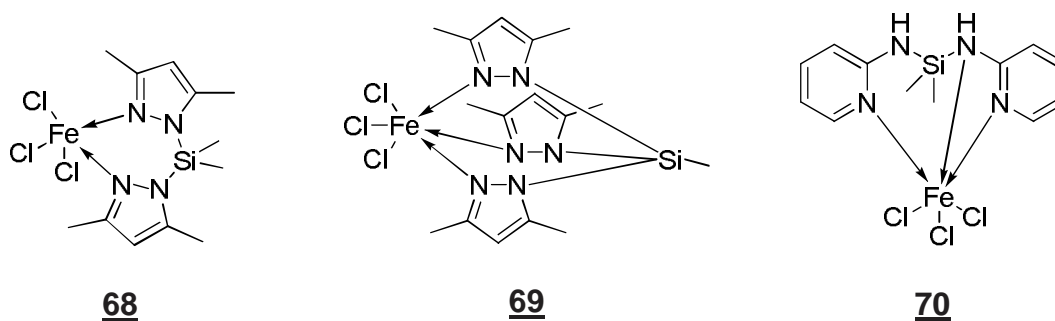


Abb. 71: Übersicht über die synthetisierten Eisen-Komplexe 68 - 70.

Komplex 68 ist sehr hygroskopisch und konnte bisher mittels Massenspektroskopie und Elementaranalyse nicht zufriedenstellend charakterisiert werden. Die Komplexe 69 und 70 lieferten gute Elementaranalysen. Alle drei Komplexe sind wegen ihrer Instabilität für die Ethenpolymerisation nicht sehr geeignet.

9.3.2. Nickel-Komplexe (71 und 72)

Nickel-Komplexe mit Bisaminosilyl-Liganden wurden wie die Eisen-Komplexe synthetisiert, wobei die Reaktionszeiten zwischen acht und sechzehn Stunden (bei RT) lagen^[73]. Die Ausbeuten erreichten 50%.

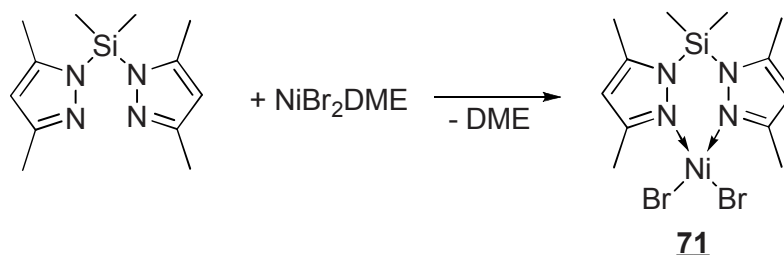
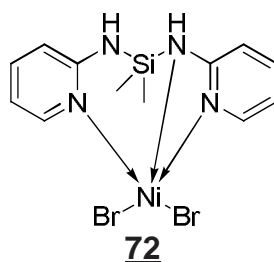


Abb. 72: Versuch zur Synthese des Nickel-Komplexes 71.

Nach derselben Methode wurde versucht Komplex 72 darzustellen.



Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten jedoch, dass die gewünschten Komplexe 71 und 72 nicht gebildet wurden. Es wird angenommen, dass ionische Spezies erhalten wurden. Eine mögliche Struktur dieser Spezies ist in Abb. 71 zu sehen. Diese Annahme deckt sich auch mit der katalytischen Inaktivität bei der Ethenpolymerisation.

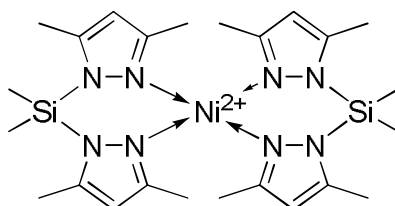


Abb. 73: Mögliche Struktur der ionischen Spezies.

9.3.3. Versuch zur Synthese des Zirconium-Komplexes 73

Die Synthese des Zirconium-Komplexes 73 sollte durch Zugabe von Bis-(tetrahydrofuran)zirconiumtetrachlorid zu einer Lösung aus Tris(3,5-dimethyl)-pyrazol in Dichlormethan erfolgen. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden ergab sich ein Produkt mit einer Molekülmasse von 895 g/mol, was deutlich von der gewünschten Molekülmasse des Komplexes 73 ($M = 562$ g/mol) abwich.

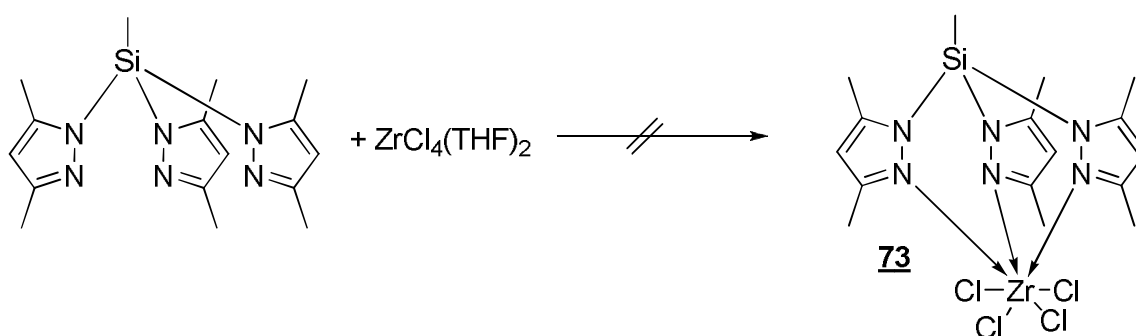


Abb. 74: Versuchte Darstellung des Zirconium-Komplexes 73.

9.3.4. Vanadium-Komplexe (74 - 75) und ihre spektroskopische Charakterisierung

Zur Darstellung von Vanadium-Komplexen benötigt man zuerst das Tris-(tetrahydrofuran)-vanadiumtrichlorid-Addukt, dessen Herstellung analog der in der Literatur bekannten Synthese erfolgte^[74].

Das Addukt wurde in einer Mischung aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran (2:1) gelöst und mit der gewünschten Ligandvorstufe versetzt^[73]. Nach Rühren über Nacht wurde das jeweilige Produkt in Ausbeuten zwischen 60 und 65% erhalten.

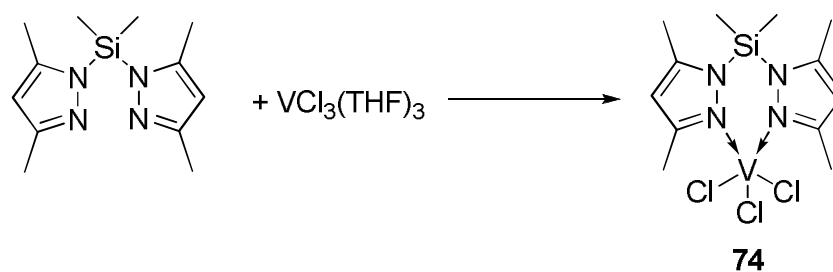
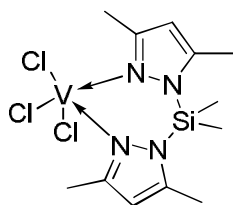
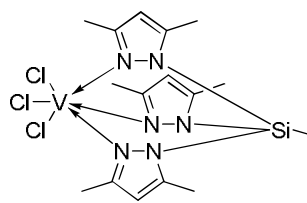


Abb. 75: Darstellung der Vanadium-Komplexe 74 und 75 am Beispiel von Komplex 74.

Folgende Vanadium-Komplexe wurden synthetisiert:



74



75

Die Komplexe **74** und **75** wiesen nach der Aktivierung mit MAO eine geringe Aktivität von 30 kg PE / mol V · h in der Ethenpolymerisation auf. Es ist denkbar, dass die fehlende räumliche Abschirmung des aktiven Zentrums eine rasche Deaktivierung, z.B. durch Übertragung eines Liganden auf das Aluminium begünstigt.

Alle Vanadium-Komplexe wurden massenspektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

Der Molekülpeak ($M = 501$ g/mol) ist in Verbindung **75** nicht zu sehen. Die Abspaltung eines 3,5-Dimethylpyrazol-Restes ergibt $m/z = 387$. Der Peak bei $m/z = 329$ wird nach Abspaltung von Vanadium-trichlorid angezeigt. Eine weitere Entfernung eines 3,5-Dimethylpyrazol-Restes resultiert in $m/z = 233$. Werden zusätzlich zwei Methylgruppe eines anderen Pyrazolyl-Restes abgespalten, dann resultiert der Peak bei $m/z = 197$. Der Basispeak ist bei $m/z = 96$ zu finden und ergibt sich durch ein 3,5-Dimethylpyrazol.

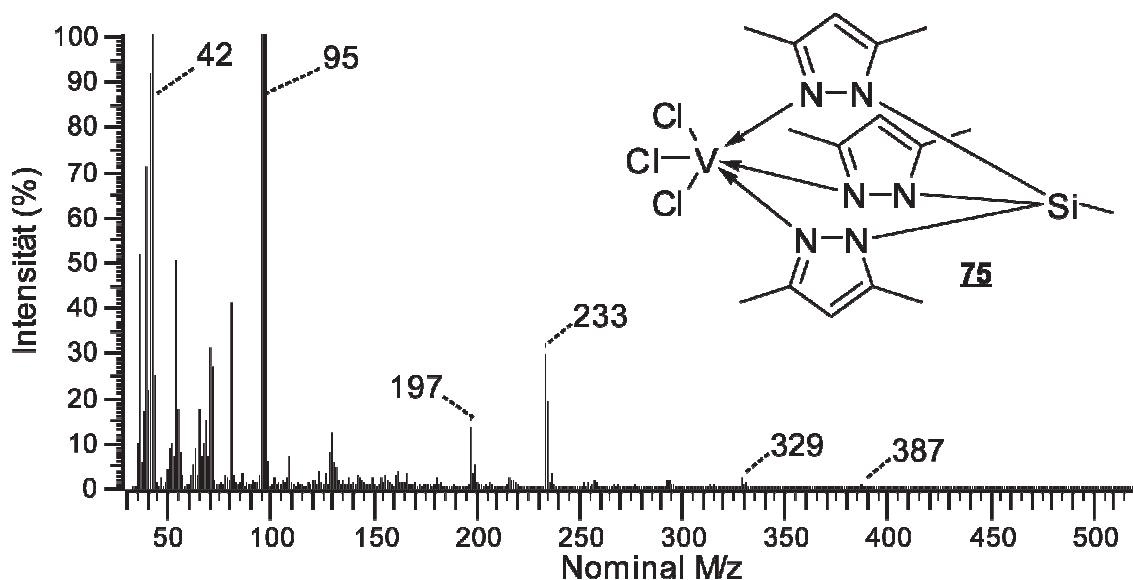


Abb. 76: Massenspektrum von Komplex 75.

Tab. 22: NMR- und massenspektroskopische Daten der Komplexe 74 und 75.

Verbindung	$^1\text{H NMR}^{\text{a)}$	Masse $^{\text{b)}$
<p><u>74</u></p>	6,47 - 6,71 m (2H, Ar-H) 1,21 - 1,32 m (3H, CH ₃) 0,76 - 0,91 m (6H, CH ₃) 0,41 - 0,52 m (3H, CH ₃) 0,03 - 0,21 m (6H, Si-CH ₃)	405 M ⁺ (4) 355 M - CH ₃ - Cl (9) 281 M - CH ₃ - 3 Cl (21) 243 M - VCl ₃ (8) 96 Pz (100)
<p><u>75</u></p>	6,31 s (3H, Ar-H) 3,11 - 3,89 s (br, 3H, CH ₃) 2,42 s (br, 4H, CH ₃) 1,84 s (br, 4H, CH ₃) 1,28 d (br, 4H, CH ₃) 0,87 s (br, 2H, CH ₃) 0,52 s (br, 1H, CH ₃) 0,21 s (3H, Si-CH ₃)	487 M ⁺ (0) 387 M - Me ₂ Pz (2) 329 M - VCl ₃ (4) 233 M - VCl ₃ - Me ₂ Pz (35) 197 M - VCl ₃ - Me ₂ Pz - 2CH ₃ (18) 96 Me ₂ Pz (100)

^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0).

9.4. Diskussion der Ergebnisse

Die hier vorgestellten Systeme sind schon aufgrund der Silicium-Stickstoff-Bindung instabiler als andere Liganden. In Verbindung mit Eisen als Zentralatom erwies sich dieser Umstand als äußerst ungünstig, da sehr hygroskopische und unbeständige Komplexe erhalten wurden.

Komplexe mit Nickel als Zentralatom sind vermutlich ionische Natur und für die Ethenpolymerisation inaktiv.

Vanadium als Zentralatom lieferte zwar stabilere Komplexe, die in der Ethenpolymerisation aber nur eine geringe Aktivität aufwiesen. Der dargestellte Zirconium-Komplex war in der Ethenpolymerisation inaktiv. Die Ergebnisse zeigten, dass in diesen Komplex-Systemen offenbar das Polymerisationszentrum besser stabilisiert werden muss.

E Funktionalisierte Halbsandwichkomplexe

10. Trispyrazolysilyl-Halbsandwich-Komplexe

10.1. Allgemeines

Die im letzten Kapitel vorgestellten Verbindungen sind aufgrund der labilen Si-N-Bindung relativ unbeständig. Da aber vor allem die Bis- und Trispyrazolylalkylsilane interessante Ligandvorstufen darstellen, wird im Folgenden untersucht, wie man diese Liganden stabilisieren kann, um die Polymerisationsfähigkeit der korrespondierenden Komplexe zu erhöhen. So ist bekannt, dass Trispyrazolylborat-Verbindungen, die mit Halbsandwichkomplexen umgesetzt wurden, eine beachtliche Aktivität in der Ethenpolymerisation erreichten^[75].

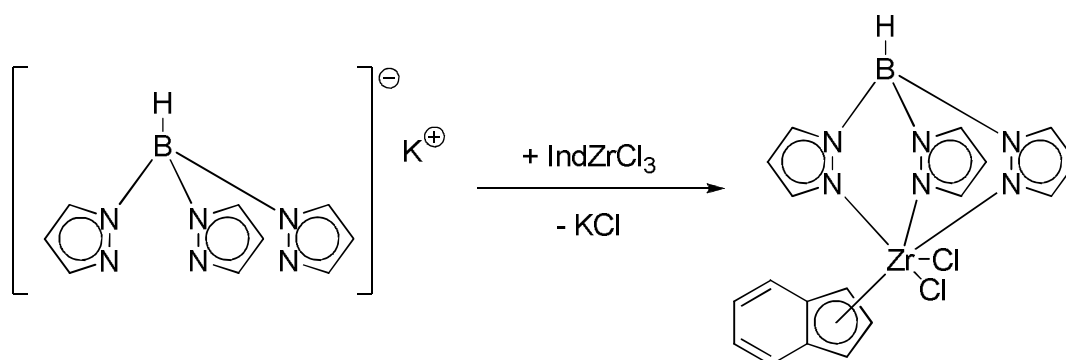


Abb. 77: Darstellung eines Trispyrazolylborat-Halbsandwich-Komplexes.

Die Synthese von Trispyrazolylborat-Derivaten liefert zuerst Kalium-Salze, welche leicht mit Halbsandwich-Komplexen umgesetzt werden können.

Die Trispyrazolylalkylsilan-Verbindungen werden im Gegensatz dazu als neutrale Liganden beschrieben^[73]. Ihre Deprotonierungsreaktionen wurden noch nicht beschrieben. Die Deprotonierung von Pyrazol und die anschließende Reaktion mit Trichlorsilan und Zirconocentrichlorid ist dagegen bekannt^[76]. Diese Verbindungen enthalten im Gegensatz zu den hier vorgestellten Derivaten Wasserstoff- statt Alkylsubstituenten am Siliciumatom und es wird nicht klar, wie das Zielmolekül aussieht.

Die Darstellung der Trispyrazolysilyl-Verbindungen erfolgte, wie schon in Kapitel 9.2 beschrieben, durch Umsetzung von einem Äquivalent eines Trichlorsilan-Derivats in

Dichlormethan mit drei Äquivalenten des gewünschten Pyrazolyl-Derivats. Triethylamin diente dabei als Katalysator. Die Ausbeuten betragen 70 - 95%.

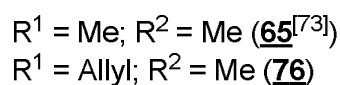
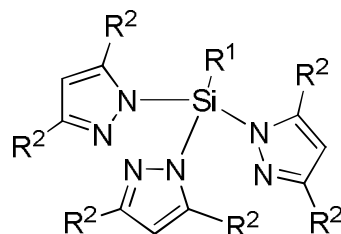


Abb. 78: Trispyrazolylsilyl-Verbindungen **65** und **76**.

(3,5-Dimethylpyrazolyl)-trimethylsilan (**77**) wurde als Vergleichssubstanz für die Deprotonierungsreaktion synthetisiert.

Die spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen wurde in Kapitel 9.2.4. näher erläutert.

10.2. Spektroskopische Untersuchung der Deprotonierung und Substitution von Pyrazolylsilyl-Verbindungen

Zunächst wurde Verbindung **65** bei -78°C mit Kaliumhydrid in Diethylether umgesetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Indenylzirconiumtrichlorid^[75] wurde bei -78°C zugegeben.

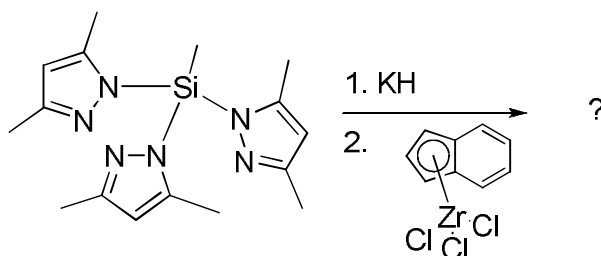


Abb. 79: Reaktion von Indenylzirconiumtrichlorid und Verbindung **65**.

Der erhaltene Feststoff ergab bei den spektroskopischen Untersuchungen keine eindeutig bestimmbare Struktur.

Daher wurde die Deprotonierungsreaktion der Verbindung **65** näher untersucht. Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Diethylether und Toluol) sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78°C durchgeführt. Als Deprotonierungsmittel wurden sowohl Kaliumhydrid als auch Butyllithium verwendet. Als Modelverbindung wurde Benzylbromid zur Substitution verwendet, da die NMR-Signale dieser Verbindung leicht zuzuordnen sind und außerhalb des Bereichs der Signale der Pyrazolysilyl-Verbindungen liegen.

Mittels Gaschromatographie wurde festgestellt, dass bei jeder Deprotonierung Wasserstoff entstand.

Die Deprotonierung mit Butyllithium und Umsetzung mit Benzylbromid zeigte, dass außer dem Benzylbromid auch die Butylgruppe aus dem Butyllithium angelagert wurde. Für die Reaktionen mit Kaliumhydrid ergab die weitere Umsetzung mit Benzylbromid unabhängig vom Lösungsmittel und Reaktionstemperatur identische NMR-Spektren.

Auffällig bei diesen Spektren war, dass der Methyl-Substituent am Siliciumatom spektroskopisch nicht mehr detektierbar war. Das war ein Hinweis darauf, dass die Pyrazolysilyl-Verbindung womöglich bei der Deprotonierung zerfällt.

Zur Aufklärung des Deprotonierungsverhaltens der Trispyrazolysilyl-Verbindungen wurde das mögliche Zerfallsprodukt 3,5-Dimethyl-benzyl-pyrazol dargestellt und spektroskopisch untersucht. Dazu wurde 3,5-Dimethylpyrazol mit Kaliumhydrid in Diethylether deprotoniert und mit Benzylbromid umgesetzt.

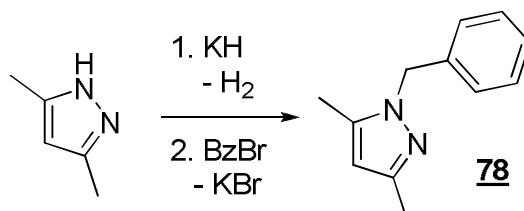


Abb. 80: Darstellung von 3,5-Dimethyl-benzyl-pyrazol **78**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung zeigt Signale für die Protonen der zwei Methylgruppen 1 und 3 bei $\delta = 2,07$ und $2,21$ ppm. Bei $\delta = 5,16$ ppm befindet sich das Signal für die Protonen der CH_2 -Gruppe 4. Das Proton 2 ergibt ein Signal bei $\delta = 5,80$ ppm. Die Protonen im Phenylrest zeigen Signale im Bereich von $\delta = 7,00 - 7,27$ ppm. Die mit E gekennzeichneten Signale werden durch nicht umgesetztes Edukt erhalten.

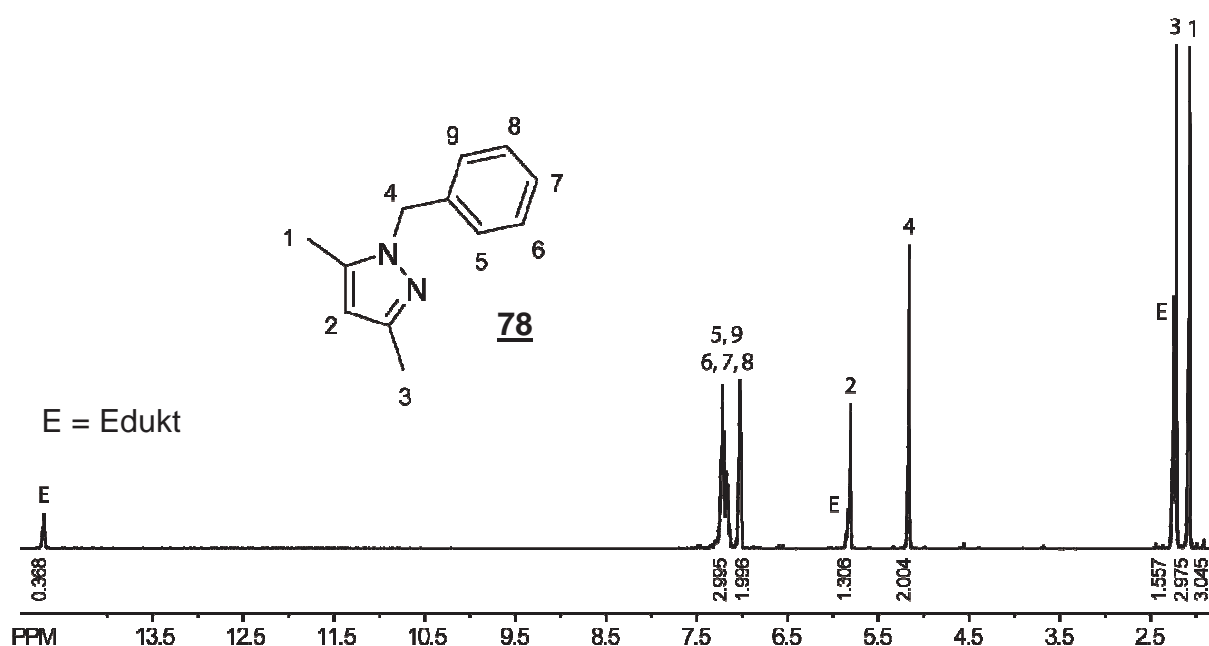


Abb. 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **78**.

In diesem Spektrum ist deutlich das Signal für das Proton an der aromatischen CH -Gruppe des Pyrazolyrings zu sehen. Es kann ausgeschlossen werden, dass das Benzylbromid dort addiert wird. Die Verschiebung der CH_2 -Gruppe bei $\delta = 5,16$ ppm bestätigt die Addition der Benzylgruppe an ein Stickstoffatom.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **78** weist drei Signale für quartäre Kohlenstoffatome bei $\delta = 147,3$; $139,2$ und $137,3$ ppm auf. Die Signale der fünf Kohlenstoffatome des Phenylrests befinden sich bei $\delta = 128,5$ (2C); $127,3$ und $126,4$ (2C) ppm. Das Kohlenstoffatom 3 findet sich in einem Signal bei $\delta = 105,5$ ppm. Das Signal für das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe ist bei $\delta = 52,4$ ppm zu sehen. Die

beiden Kohlenstoffatome 1 und 5 der Methylgruppen ergeben zwei Signale bei $\delta = 13,5$ und $10,9$ ppm. E steht wiederum für nicht umgesetztes Edukt.

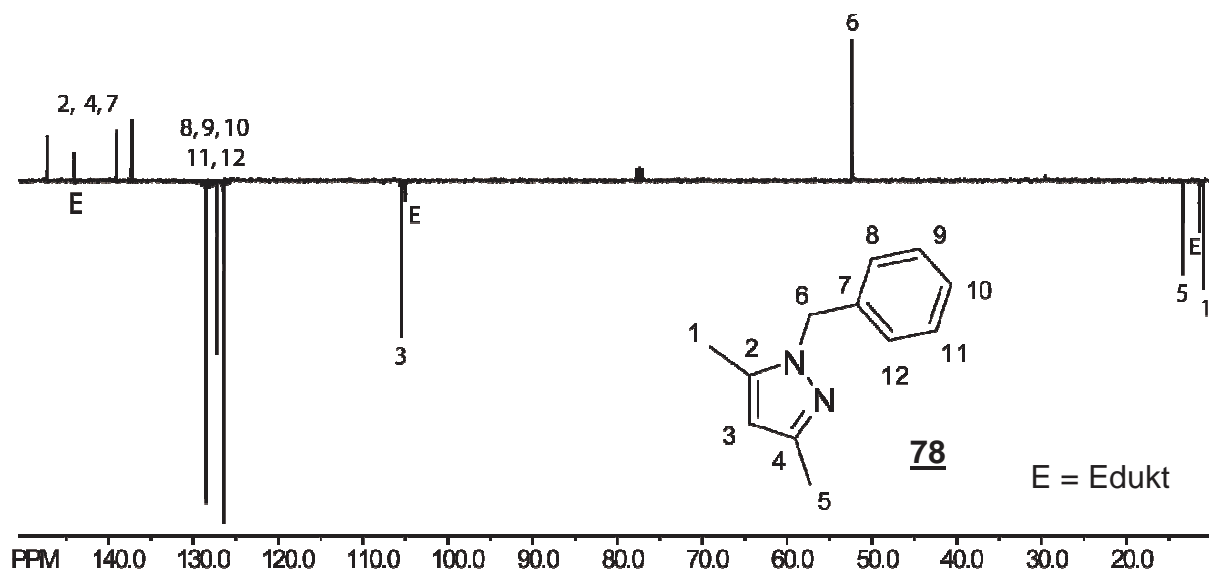


Abb. 82: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **78**.

Das Deprotonierungsverhalten des Pyrazolylrestes wurde durch eine weitere Vergleichsreaktion mit 3,5-Dimethylpyrazolyl)trimethylsilan bestätigt. Dabei entsteht wie bei Abb. 78 auch die Benzyl-substituierte Pyrazolylverbindung unter Abspaltung der Silylsubstituenten (Abb. 81).

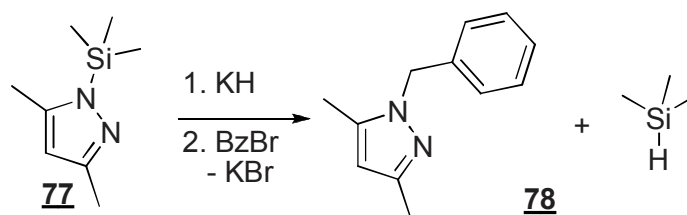


Abb. 83: Deprotonierungsreaktion der Verbindung **77** und Reaktion mit Benzylbromid.

Das entstandene Trimethylsilan ist auf Grund der Silicium-Wasserstoff-Bindung sehr reaktiv und kann mit Kaliumhydrid weitere Nebenreaktionen wie zum Beispiel Dimerisierungsreaktionen eingehen.

Die Deprotonierung der Trispyrazolysilyl-Verbindungen **65** und **76** und die anschließende Umsetzung mit Benzylbromid ergaben in beiden Fällen unter Abspaltung der Silylreste und 3,5-Dimethylpyrazol Benzylpyrazol.

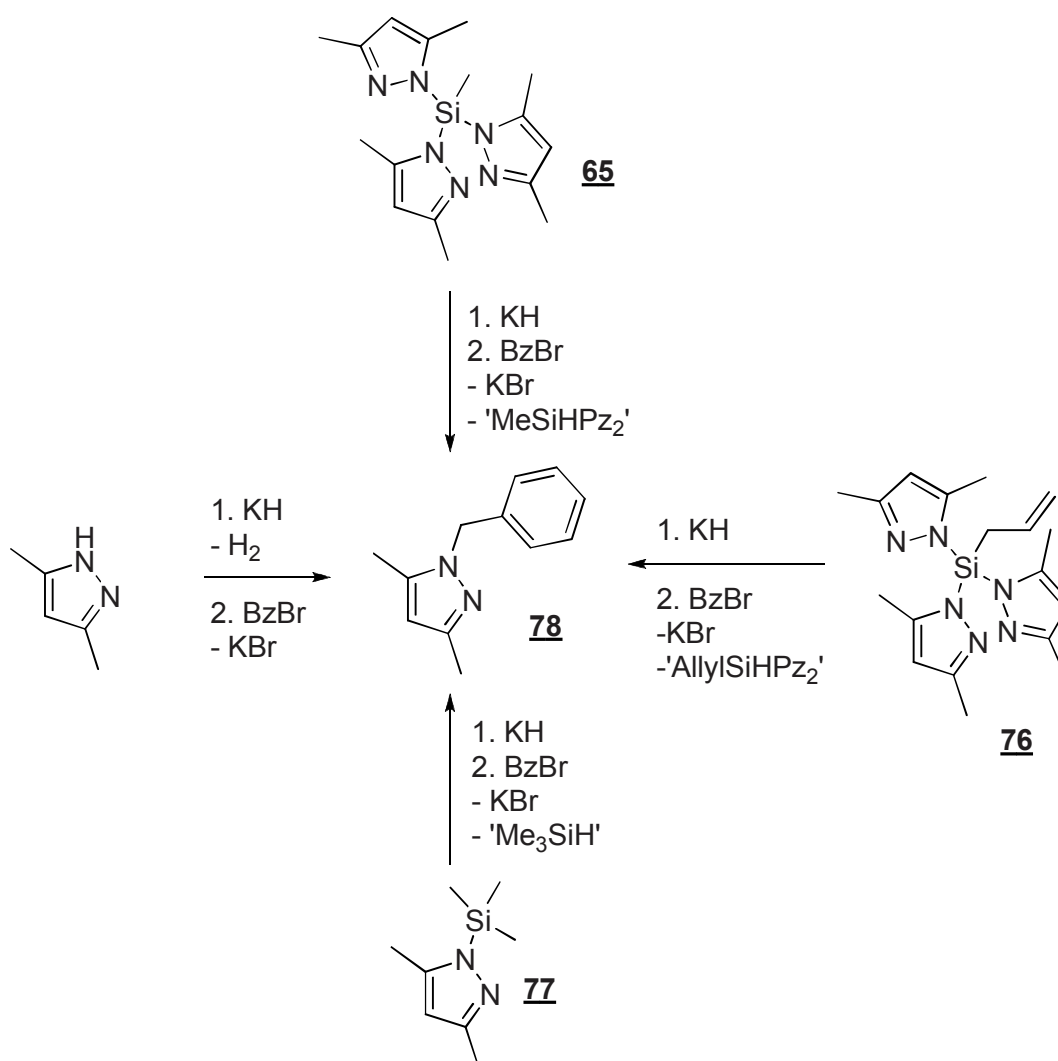
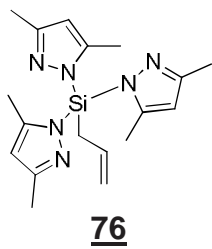
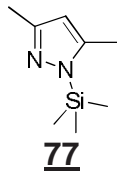
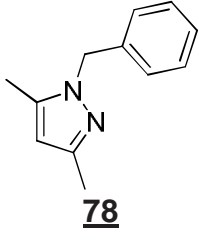


Abb. 84: Übersicht über die Deprotonierungsreaktionen der Verbindungen **65**, **76**, **77** und 3,5-Dimethylpyrazol mit Kaliumhydrid und anschließende Umsetzung mit Benzylbromid.

Offensichtlich findet bei diesen Deprotonierungsreaktionen eine Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung statt. Bekannt ist in diesem Zusammenhang die Abspaltung eines Pyrazolylrestes bei der Umsetzung von Tetra(3,5-dimethylpyrazolyl)-silan mit Lithiumstaub^[77].

In Tabelle 23 sind alle gemessenen NMR-Spektren noch einmal zusammengefasst.

Tab. 23: NMR-Spektren der Verbindungen **76** - **78**.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}
 <p style="text-align: center;">76</p>	6,06 - 6,18 m (1H, CH=) 5,84 s (3H, Ar-H) 5,01 - 5,08 m (1H, =CH ₂) 4,88 - 4,93 m (1H, =CH ₂) 2,75 d (2H, CH ₂) 2,02 s (9H, CH ₃) 1,55 s (9H, CH ₃)	154,2 (3C); 148,1 (3C) (C _q) 131,3 (CH=) 116,2 (=CH ₂) 109,1 (3C) (Ar-CH) 22,6 (CH ₂) 13,6 (3C); 10,4 (3C) (CH ₃)
 <p style="text-align: center;">77</p>	5,78 s (1H, Ar-H) 2,23 s (3H, CH ₃) 2,17 s (3H, CH ₃) 0,42 s (9H, Si-CH ₃)	151,7 ; 146,1 (C _q) 107,9 (Ar-CH) 13,8 ; 13,0 (CH ₃) 0,6 (Si-CH ₃)
 <p style="text-align: center;">78</p>	14,70 (0,3H, E) 7,00 - 7,27 (5H, Ar-H) 5,83 (0,3H, E) 5,80 (1H, Ar-H) 5,16 (2H, CH ₂) 2,25 (1,2H, E) 2,21 (3H, CH ₃) 2,07 (3H, CH ₃)	147, 2; 144,1 (E); 139,2; 137,3 (C _q) 128,5 (2C); 127,3; 126,4 (2C) (Ar-CH) 105,5; 105,0 (E) (Ar-CH) 52,4 (CH ₂) 13,4; 11,4 (E) ; 10,9 (CH ₃)

^{a)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0).

10.3. Schlussfolgerung

Bei den Pyrazolylsilyl-Verbindungen ergaben sich erhebliche Probleme bei der Deprotonierung. Die Silicium-Stickstoff-Bindung wurde bei den Reaktionen gespalten und es entstand 3,5-Dimethyl-N-benzylpyrazol als Hauptprodukt und diverse nicht definierbare Nebenprodukte. Für die Komplexsynthese auf diesem Weg sind die Verbindungen also ungeeignet.

F 2-Substituierte Indenyl-Verbindungen

11. 2-Substituierte und über Position 2 verbrückte Indenyl-Verbindungen

11.1. Allgemeines

Neuartige Polymere können auf zwei Arten erhalten werden. Ein Weg besteht darin, neue Komplexe zu synthetisieren, zum Beispiel multinukleare oder unsymmetrische mononukleare Komplexe, die Polymere mit bimodalen Molekulargewichtsverteilungen produzieren.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Copolymerisation von (mindestens) zwei Monomeren. Geeignete Systeme für Polyolefine sind vor allem Ethen und kurzkettige α -Olefine, z.B. 1-Hexen. Die Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen ist ein typischer Weg um, kurzkettige Verzweigungen in die Polymere einzuführen und "linear low density polyethylene" (LLDPE) zu erhalten. Ein wesentlicher Bestandteil dieses Vorgangs ist die kinetische Selektivität der Katalysatoren für Ethen und dem jeweiligen α -Olefin. Da jeder Katalysator unterschiedliche Mengen des α -Olefins in Polymere einbindet und die entstandenen Polymere nicht die gleichen Verzweigungsmuster aufweisen, werden viele verschiedene, neuartige Polymere mit Unterschieden in Comonomergehalt und Molekulargewichtsverteilung erhalten. Diese Copolymere weisen veränderte Eigenschaften im Vergleich zu ihren in der Ethen-Homopolymerisation gewonnenen Analoga auf, z.B. bei den Schmelztemperaturen, den Kristallinitäten, den Molekulargewichtsverteilungen und den mechanischen und optischen Merkmalen. LLDPE weist nur kurzkettige Verzweigungen auf und hat niedrigere Schmelzpunkte und geringere Kristallinitäten als "high density polyethylene" (HDPE) und "low density polyethylene" (LDPE). Dadurch kann es leichter verarbeitet werden als HDPE und ist aus diesem Grund attraktiv.

Besonders aktiv in der Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen sind in Position 2 substituierte bzw. verbrückte Indenyl-Komplexe, wobei die verbrückten Komplexe etwas höhere Mengen an α -Olefinen einbauen als die unverbrückten^[22,23,26].

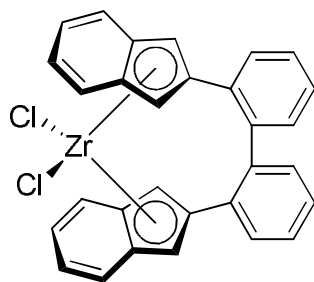


Abb. 85: Beispiel für einen in Position 2 verbrückten Bisindenyl-Komplex^[78,79].

Die in der Literatur beschriebenen Synthesewege für 2-verbrückte Indenyl-Komplexe sind relativ aufwendig^[78-81]. Es gilt daher, die Synthesen zu vereinfachen, beziehungsweise neue 2-substituierte Indenyl-Komplexe zu finden, die im Vergleich zu den schon bekannten Komplexen ähnliche oder bessere Ergebnisse in der Polymerisation liefern.

11.2. Synthese von in Position 2 verbrückten Bis(indenyl)-Verbindungen

In der Literatur werden einige mögliche Synthesewege für in Position 2 verbrückte Bisindenyl-Verbindungen beschrieben^[78-84]. Eine Synthese zur Darstellung von solchen Bisindenyl-Verbindungen geht von Dicarbonsäureestern aus, die über eine Grignard-Reaktion mit α,α' -Dichlor-o-xylol verknüpft werden. Die in der Zielverbindung enthaltenen Hydroxygruppen werden in einem zweiten Schritt entfernt^[78,82,83].

In den durchgeführten Versuchen wurde Malonsäurediethylester und Bernsteinsäurediethylester verwendet. Die Grignard-Reaktion wurde analog der in der Literatur angegebenen Vorschrift durchgeführt^[85]. Zu beachten war, feinkörniges reaktives Magnesium-Pulver zu verwenden, da nur so eine vollständige Umsetzung zur Bis-Grignard-Verbindung gewährleistet war.

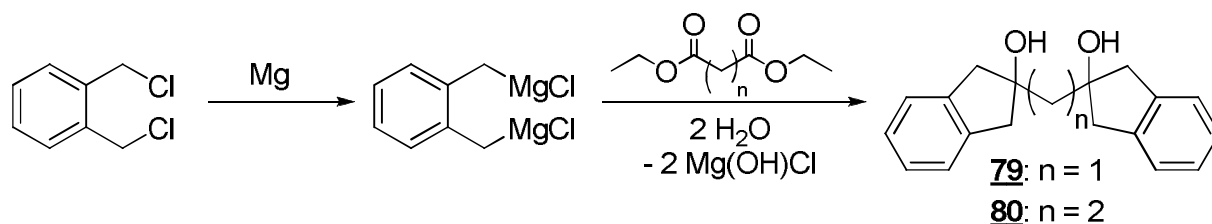


Abb. 86: Synthese der in 2-Position verbrückten Indenyl-Verbindungen **79** und **80**.

Verbindung **80** wurde in einer Ausbeute von 30% erhalten, die Synthese von Verbindung **79** war nicht erfolgreich.

Die Entfernung der Hydroxygruppen bei Verbindung **80** sollte mittels para-Toluolsulfonsäure in Toluol erfolgen. Allerdings wurde dabei die Verbindung zersetzt.

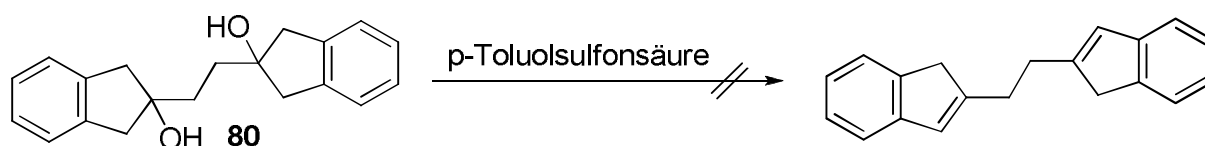


Abb. 87: Versuche der Dehydratisierung von Verbindung **80**.

Eine weitere Möglichkeit, in Position 2 verbrückte Bisindenyl-Verbindungen darzustellen, eröffnete sich mit der Synthese von 2-Brominden^[79,86].

2-Brominden wurde in einer 2-Stufen-Synthese aus Inden und N-Bromsuccinimid in Dimethylsulfoxid (DMSO) über eine Halohydrin-Reaktion hergestellt. Zunächst wurde 1-Hydroxy-2-brominden erhalten. Die Hydroxygruppe wurde anschließend unter Säurekatalyse in Toluol unter Rückfluss entfernt. Die Ausbeute von Verbindung **81** betrug zwischen 60 und 80%.

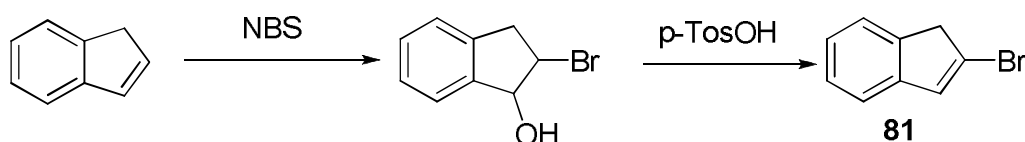


Abb. 88: Darstellung von 2-Brominden.

Aus 2-Brominden konnte wiederum eine Grignard-Verbindung hergestellt werden.

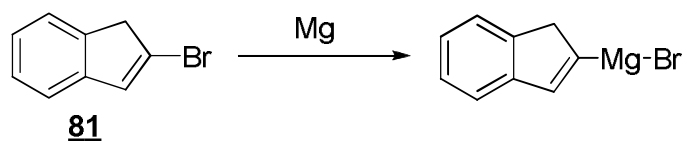


Abb. 89: Synthese von 2-Indenylmagnesiumbromid.

2-Indenylmagnesiumbromid wurde dann über eine Kumada-Kupplung^[87,88] mit 1,2-Dibromcyclohexan umgesetzt. Als Katalysator wurde 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propandickchlorid verwendet. Diese Reaktion ergab das gewünschte Produkt **82**, allerdings wurden auch Nebenprodukte gebildet, die bei der Aufreinigung nicht abgetrennt werden konnten.

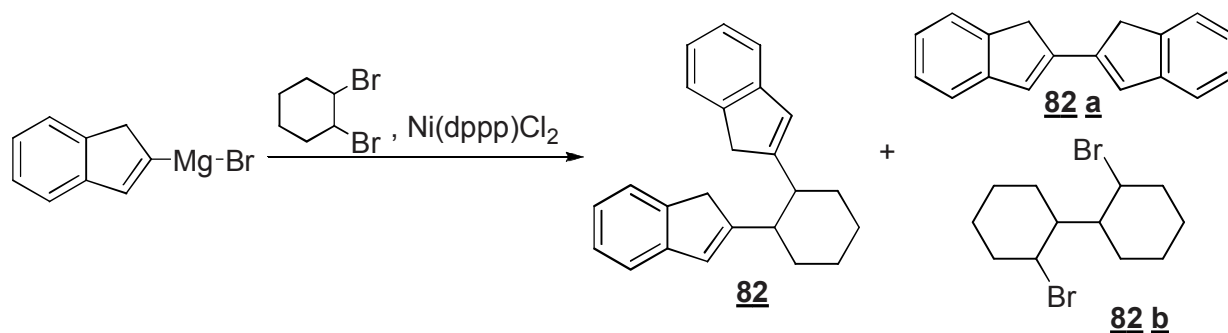


Abb. 90: Kumada-Kupplungs-Reaktion am Beispiel von 2-Brominden und 1,2-Dibromcyclohexan.

11.3. Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen

Nachdem keine Möglichkeit für eine vereinfachte Synthese von in Position 2 verbrückten Bisindenyl-Verbindungen gefunden wurde, konzentrierte sich das Projekt auf die Synthese von 2-substituierten, unverbrückten Indenyl-Verbindungen. Diese Verbindungen können auf mehrere Weisen eingesetzt werden. Zum einen kann bei einem Substituenten in 2-Position eine Brücke in 1-Position eingeführt werden. Zum anderen kann neben der Substitution in 2-Position die 1-Position substituiert werden. Die Substitution der Position 2 kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, die im Folgenden genauer erläutert werden.

11.3.1. Palladium-katalysierte Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen

Bei dieser Palladium-katalysierten Synthese wurde Inden mit Phenylbromid und dessen Derivaten umgesetzt. Das 2-substituierte Indenyl-Derivat wurde dabei im Gegensatz zu Grignard-Reaktionen (s. Kap. 11.3.3) in einem Schritt erhalten.

Inden wurde in Dimethylformamid gelöst und nacheinander mit Triethylamin, Bis-(tri-*o*-tolylphosphino)-palladium-dichlorid und Phenylbromid versetzt. Die Reaktionsdauer

betrug sechs Stunden bei 100°C. Das 2-Phenylinden wurde in Ausbeuten von 20% erhalten.

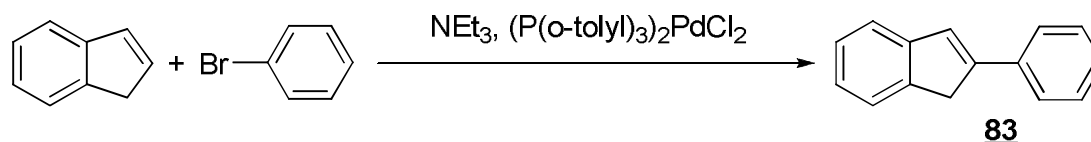


Abb. 91: Synthese von 2-Phenylinden.

Die Reaktion funktioniert nicht für aliphatische Substituenten wie Allylbromid oder Cyclohexylbromid und die Ausbeuten sind relativ gering. Daher ist diese Synthese nur bedingt geeignet um in 2 Position substituierte Indenyl-Verbindungen zu erhalten.

11.3.2. Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen über Kumada-Reaktionen

Kumada-Reaktionen verknüpfen Grignard-Verbindungen und Alkylhalogenide in Anwesenheit von Nickelkatalysatoren wie (1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan)-nickeldichlorid^[87,88]. Auch hier wird das Produkt in einer Stufe erhalten.

Bei dieser Synthese wurde 2-Brominden mit den entsprechenden Grignard-Verbindungen, z.B. Allylmagnesiumbromid, umgesetzt. Die Reaktionen fanden bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von zwölf Stunden statt und die Ausbeuten lagen bei 50 %.

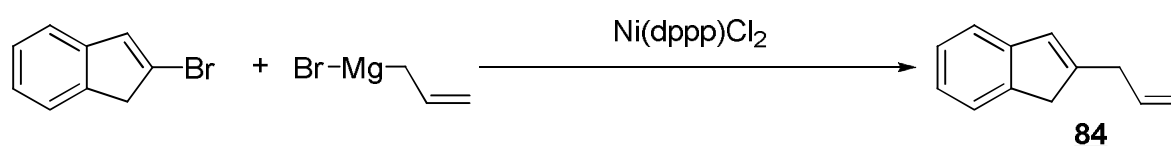


Abb. 92: Synthese von 2-Allylinden über Kumada-Kupplung.

Neben 2-Allylinden wurde auch versucht, 2-Cyclohexylinden darzustellen, welches allerdings viele Nebenprodukte (2',2'Bisindenyl und Dicyclohexyl) enthielt.

Diese Reaktion funktioniert nur für Alkyl- und Alkenylmagnesiumbromid-Derivate und nicht für Aryl-Systeme; es sind immer geringe Mengen an Nebenprodukten

vorhanden. Auch dieser Reaktionsweg ist nicht geeignet, 2-substituierte Indenyl-Verbindungen darzustellen.

11.3.3. Synthese der 2-substituierten Indenyl-Verbindungen über Grignard-Reaktionen

Die dritte Methode, die gewünschten Verbindungen zu erhalten ist die klassische Grignard-Reaktion^[89,90]. Die entstehenden Alkohole müssen in einem zweiten Schritt dehydratisiert werden.

Wie sich in den ersten Versuchen herausstellte, entstanden bei diesen Grignard-Reaktionen allerdings auch verschiedene Nebenprodukte. Um diese Nebenprodukte zu minimieren, wurde ein Zwischenschritt eingeführt, bei dem die Grignard-Verbindung vor der Reaktion mit 2-Indanon, mit Certrichlorid behandelt wurde^[91-93]. Zum einen schwächt das Certrichlorid den starken basischen Charakter der Grignard-Verbindungen ab, zum anderen ist das Salz sehr oxophil und vermag durch Koordination Carbonyl-Verbindungen zu aktivieren. Dies ist möglicherweise die entscheidende treibende Kraft für die Reaktion^[91].

Bei diesen Reaktionen traten keine nennenswerten Nebenreaktionen auf.

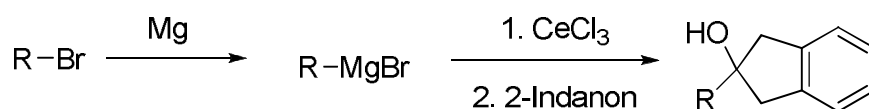


Abb. 93: Synthese von 2-substituierten Indenyl-Verbindungen mittels Grignard-Reaktionen.

Die Hydroxygruppen der entstandenen Alkohole wurden im Anschluss unter schwefelsaurer Katalyse innerhalb von dreißig Minuten entfernt^[94]. Im Gegensatz zur Dehydratisierung mit para-Toluolsulfonsäure, die in zwölf Stunden bei 120°C stattfindet, ist die Entfernung mit Schwefelsäure schonender.

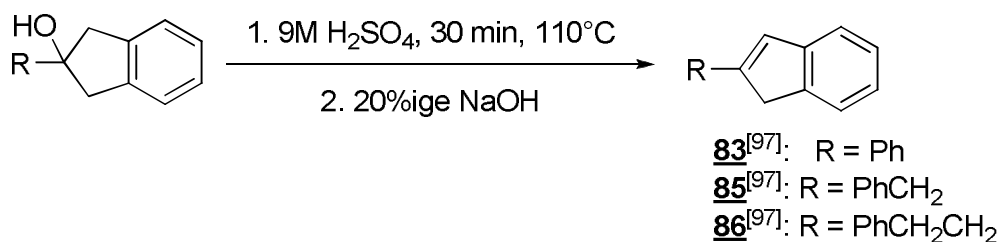


Abb. 94: Entfernung der Hydroxygruppen mit Schwefelsäure.

11.4. Unsymmetrische, unverbrückte Indenyl-Komplexe

11.4.1. Allgemeines

Da in 2-Position substituierte Indenyl-Verbindungen und deren symmetrische Komplexe in der Literatur schon sehr ausgiebig beschrieben sind^[22,23], besteht das Ziel nun darin, unsymmetrische, mehrfach substituierte Indenyl-Komplexe zu synthetisieren. Unsymmetrisch bedeutet hierbei, dass ein substituerter Indenyl-Rest mit Indenylzirconiumtrichlorid umgesetzt wird.

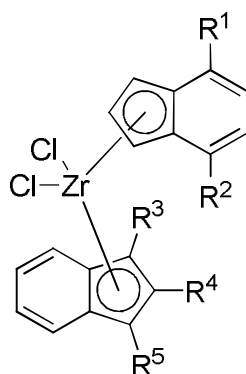


Abb. 95: Schematische Darstellung eines unsymmetrischen Indenyl-Komplexes.

Die Substituenten können Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste darstellen, z.B. Methylgruppen, Allylgruppen, Phenyl-, Benzyl-, Ethylbenzyl- oder Propylbenzylgruppen.

11.4.2. Mehrfach substituierte Indenyl-Derivate

Neben Position 2 können Indenyl-Verbindungen zusätzlich leicht in Position 1 und Position 3 substituiert werden.

Ähnlich wie bei der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Methode wurde das entsprechende in 2-Position substituierte Indenyl-Derivat mit n-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Methyljodid bzw. Allylbromid umgesetzt (X = Br, I).

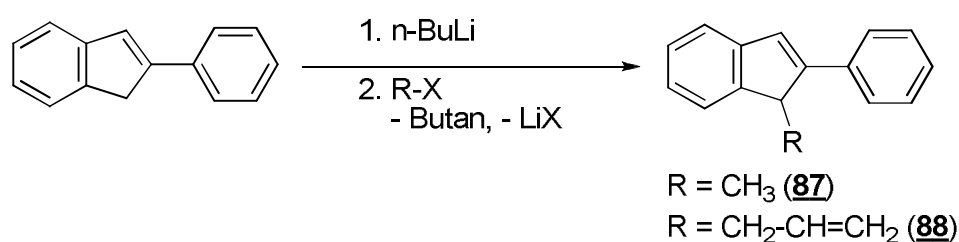


Abb. 96: Synthese von 1,2-disubstituierten Indenyl-Verbindungen.

Bei dieser Reaktion waren die Reaktionsbedingungen besonders wichtig. Verlief die Reaktion statt vier bis fünf Stunden zwölf Stunden, entstanden ausschließlich 1,2,3-trisubstituierte Indenyl-Derivate. Um sicherzugehen, dass nur 1,2-disubstituierte Indenyl-Derivate entstanden, wurde zusätzlich das Lösungsmittel nach der Deprotonierung abgezogen und das Salz gewaschen, um überschüssiges n-Butyllithium zu entfernen.

Da diese Reaktion gut anhand der Reaktionsbedingungen gesteuert werden konnte, wurden auch 1,2,3-trisubstituierte Indenyl-Verbindungen dargestellt.

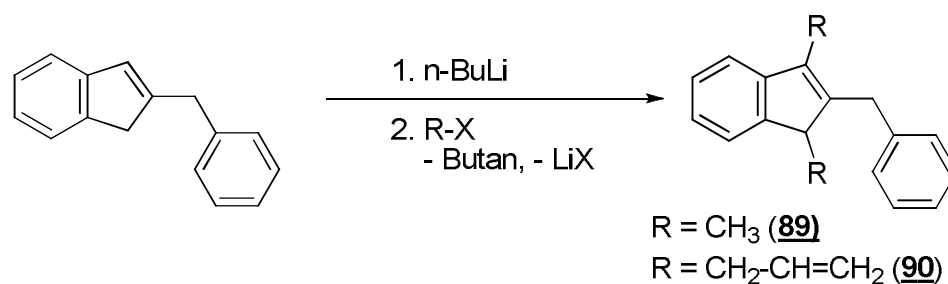


Abb. 97: Synthese von 1,2,3-trisubstituierten Indenyl-Verbindungen.

11.4.3. Synthese der unsymmetrischen Komplexe **91** - **93** aus den substituierten Indenyl-Derivaten

Die Synthese der Komplexe **91** - **93** erfolgte durch Deprotonierung der jeweiligen Ausgangsverbindung mit n-Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit Indenylzirconiumtrichlorid. Die Ausbeuten betrugen zwischen 35 und 50 %.

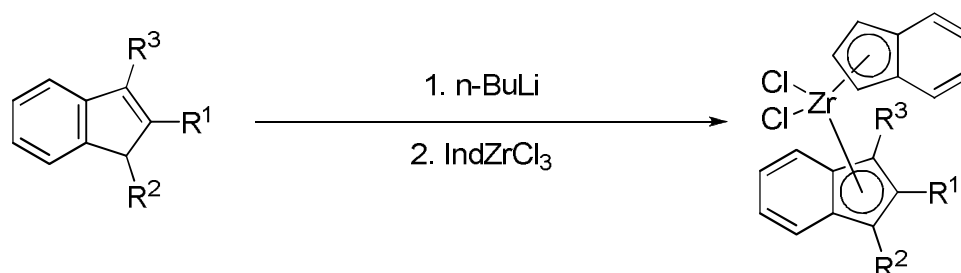


Abb. 98: Allgemeine Synthese der unsymmetrischen Indenyl-Komplexe.

Insgesamt wurden drei Komplexe dieser Art dargestellt, wobei Komplex **91** unerwünschte Nebenprodukte aufwies.

Tab. 24: Übersicht über die Komplexe **91** - **93**.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
91		H ₃ C--	H--
92			H--
93		H ₃ C--	H ₃ C--

Neben den synthetisierten Komplexen wurde weiterhin der unsymmetrische Komplex **94** verwendet.

11.5. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 80, 81, 83 - 90 und der Komplexe 92 - 94

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 80, 81, 83 - 90 und 92 - 94 sind im Folgenden aufgeführt.

Die NMR-Spektren des Komplexes 94 sollen näher betrachtet werden.

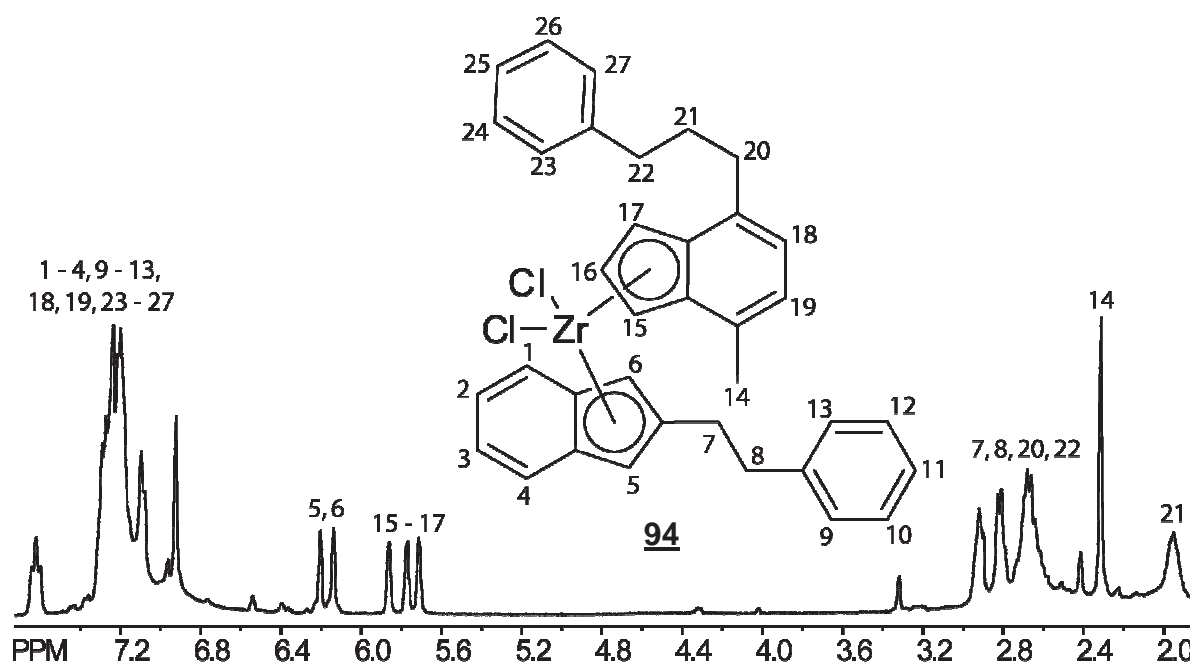


Abb. 99: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex 94.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei $\delta = 2,31$ ppm das Signal für die Protonen der Methylgruppe 14. Bei $\delta = 1,96$ ppm und in einem Bereich von 2,59 - 2,96 ppm befinden sich die Signale für die Protonen der CH_2 -Gruppen 7, 8, 20, 21 und 22. Die aromatischen CH-Gruppen in den Indenyl-Fünfringen ergeben Signale bei $\delta = 5,71$; 5,77; 5,86; 6,14 und 6,20 ppm. Die Protonen 5 und 6 spalten in zwei Signale auf, da der zweite Indenyl-Liganden in der rac- als auch in der meso-Form vorliegen kann. Die Signale für die übrigen Protonen der Indenyl- und Phenyl-Ringe sind im Bereich von $\delta = 6,92$ bis 7,62 ppm zu sehen.

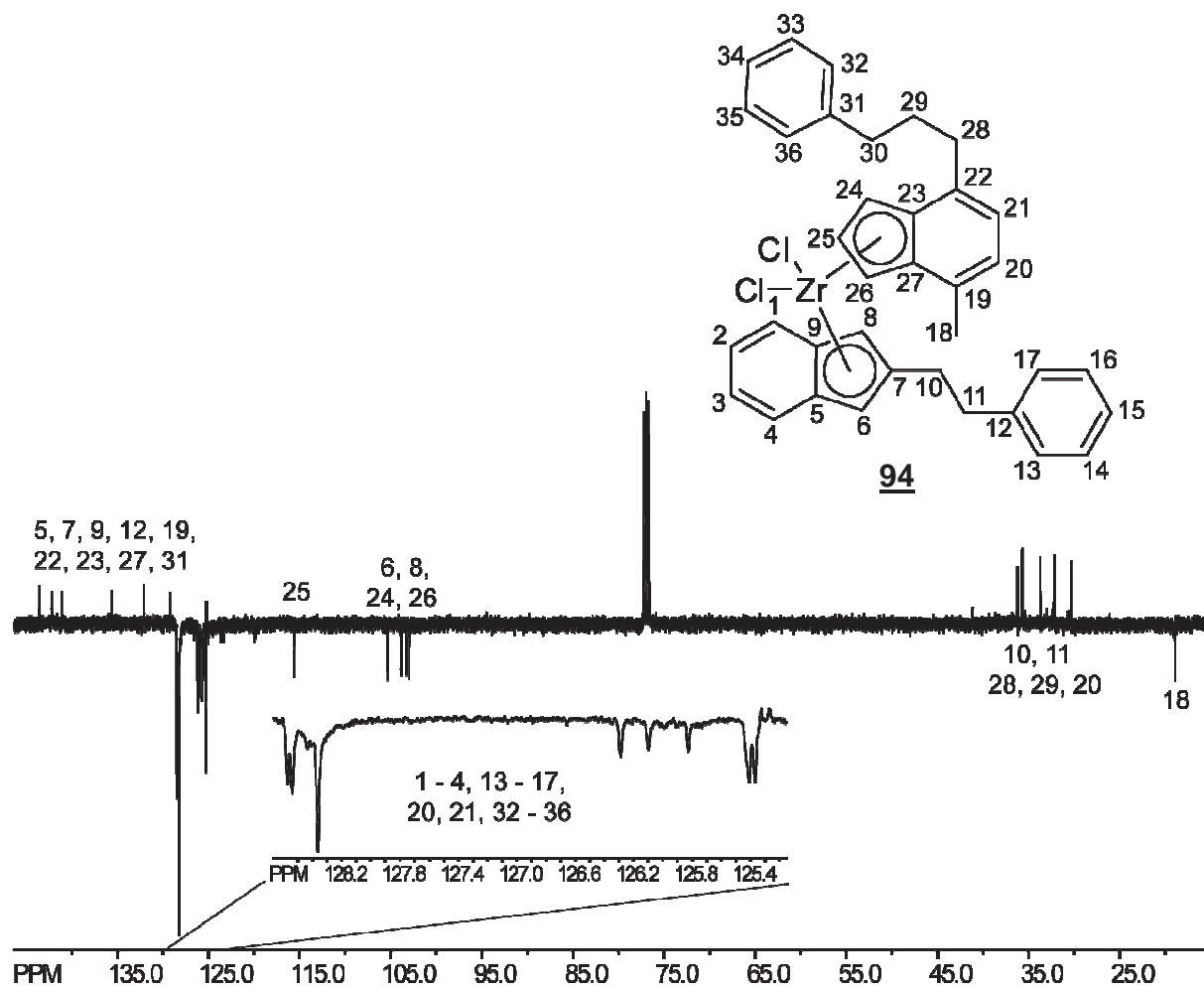


Abb. 100: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **94**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die Methylgruppe 18 bei $\delta = 18,9$ ppm. Die fünf Kohlenstoffatome der CH_2 -Gruppen 10,11, 28, 29 und 30 ergeben Signale bei $\delta = 30,4$; $32,2$; $33,7$; $35,7$ und $36,2$ ppm. Die aromatischen Methin-Kohlenstoffatome der Phenyl- und Indenyl-Ringe (1-4, 13-17, 20, 21 und 32-36) befinden sich im Bereich von $\delta = 125,3$ bis $128,5$ ppm. Die aromatischen Methin-Kohlenstoffatome der Indenyl-Fünfringe (6, 8 und 24-26) erscheinen zwischen $\delta = 103,0$ - $115,6$ ppm. Die neun quartären Kohlenstoffatome ergeben Signale in Bereich von $\delta = 125,2$ und $143,5$ ppm (s. Tab. 39).

Neben den NMR-Spektren von Komplex **94** soll auch das Massenspektrum des Komplexes **92** kurz erläutert werden.

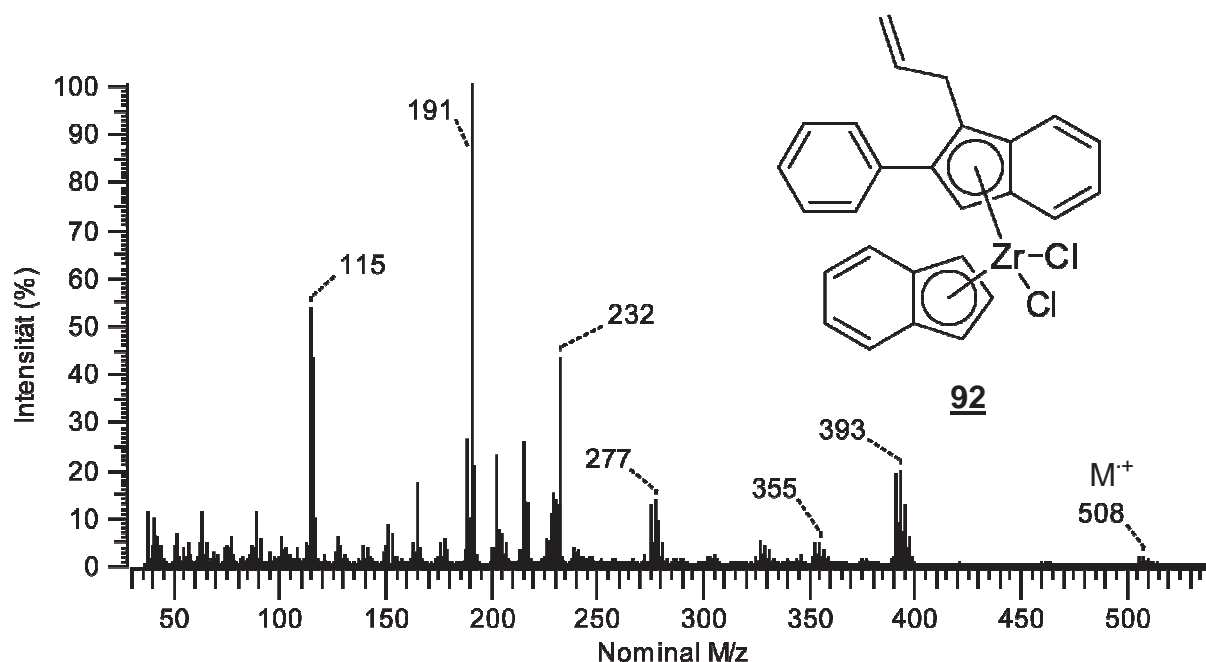


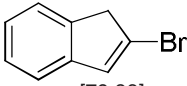
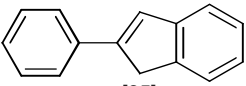
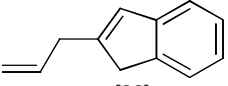
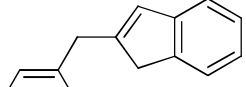
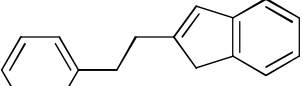
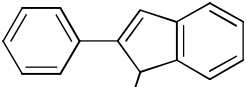
Abb. 101: Massenspektrum von Komplex **92**.

Der Molekülpeak im Massenspektrum der Komplexes **92** befindet sich bei $m/z = 508$. Die Abspaltung der Allylgruppe und der beiden Chloridsubstituenten ergibt den Peak bei $m/z = 393$. Werden der unsubstituierte Indenylrest und ein Chloridligand abgespalten, dann resultiert der Peak bei $m/z = 355$. Eine weitere Eliminierung der Allylgruppe und des zweiten Chlorids führen zum Peak bei $m/z = 277$. Spaltet sich das Fragment Indenyl-(ZrCl₂) ab, dann ergibt sich der Peak bei $m/z = 232$. Der Peak bei $m/z = 191$ stammt von 2-Phenylinden.

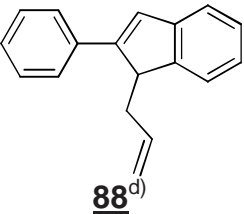
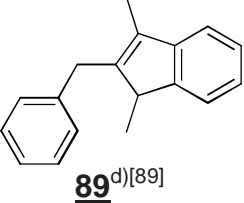
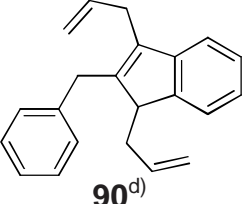
Tab. 25: NMR- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen **80**, **81**, **83** - **90**.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 80 ^[85]	7,10 - 7,22 m (8H, Ar-H) 2,95 - 3,10 dd (8H, CH ₂) 1,00 s (4H, CH ₂)	141,2 (4C); 82,3 (2C) (C _q) 126,7 (4C); 125,0 (4C) (Ar-CH) 47,0 (4C); 35,5 (2C) (CH ₂)	294 M ⁺ (1) 276 M - OH (16) 258 M - 2 OH (10) 142 M - 2 OH - C ₉ H ₈ (32) 129 M - 2 OH - C ₁₀ H ₉ (100)

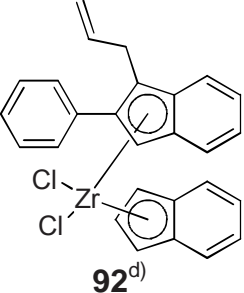
Fortsetzung Tab. 25:

Verbindung	$^1\text{H NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C NMR}^{\text{b)}$	MS $[\text{m/z}]^{\text{c)}$
 81 ^[79,86]	7,35 d (1H, Ar-H) 7,29 d (1H, Ar-H) 7,23 t (1H, Ar-H) 7,16 dt (1H, Ar-H) 6,91 s (1H, Ar-H) 3,58 s (2H, Ind-CH ₂)	144,0; 142,6; 124,9 (C _q) 132,9; 126,7; 124,8; 123,2; 120,2 (Ar-CH) 45,5 (Ind-CH ₂)	196 M ⁺ (8) 115 M - Br (100)
 83 ^[95]	7,62 d (2H, Ar-H) 7,42 - 7,50 q (1H, Ar-H) 7,34 - 7,40 m (3H, Ar-H) 7,21 - 7,28 m (3H, Ar-H) 7,15 - 7,19 m (1H, Ar-H) 3,78 s (2H, Ind-CH ₂)	146,3; 145,3; 143,1; 136,1 (C _q) 128,7 (2C); 127,6; 126,6; 126,4; 125,7 (2C); 124,7; 123,7; 120,9 (Ar-CH) 39,0 (Ind-CH ₂)	192 M ⁺ (100) 115 M - C ₆ H ₅ (10)
 84 ^[96]	7,12 - 7,39 m (4H, Ar-H) 6,55 s (1H, Ar-H) 5,85 m (1H, =CH) 5,03 m (2H, =CH ₂) 3,35 s (2H, Ind-CH ₂) 3,23 d (2H, CH ₂)	145,1; 144,6; 142,7 (C _q) 135,2 (=CH) 131,7; 129,6; 128,4; 126,6; 125,9 (Ar-CH) 115,9 (=CH ₂) 38,1 (Ind-CH ₂) 34,9 (CH ₂)	156 M ⁺ (55) 141 M - CH ₃ (42) 128 M - C ₂ H ₄ (68) 115 Indenyl (100)
 85 ^[95]	7,12 - 7,39 m (9H, Ar-H) 6,54 s (1H, Ar-H) 3,84 s (2H, Ind-CH ₂) 3,30 s (2H, CH ₂)	e)	206 M ⁺ (35) 129 M - C ₆ H ₅ (21) 115 M - C ₇ H ₇ (23) 91 Benzyl (100)
 86 ^[95]	7,10 - 7,36 m (9H, Ar-H) 6,54 s (1H, Ar-H) 3,32 s (2H, Ind-CH ₂) 2,78 - 2,97 m (4H, CH ₂)	e)	220 M ⁺ (15) 129 M - C ₇ H ₇ (100)
 87	7,55 d (2H, Ar-H) 7,44 t (2H, Ar-H) 7,39 d (2H, Ar-H) 7,25 - 7,31 m (2H, Ar-H) 7,19 - 7,24 m (1H, Ar-H) 7,09 s (1H, Ar-H) 3,93 q (1H, Ind-H) 1,35 dd (3H, CH ₃)	152,5; 149,5; 143,5; 135,4 (C _q) 128,6 (2C); 127,3; 126,8 (2C); 126,7; 125,8; 124,8; 122,8; 121,0 (Ar-CH) 44,0 (Ind-CH) 17,2 (CH ₃)	206 M ⁺ (100) 191 M - CH ₃ (77) 129 M - C ₆ H ₅ (18)

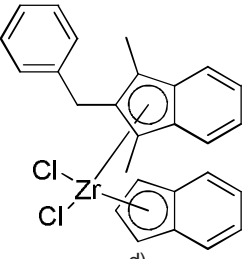
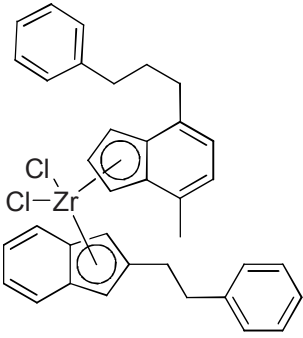
Fortsetzung **Tab. 25:**

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 88^{d)}	e)	e)	232 M ⁺ (30) 191 M - C ₃ H ₅ (100)
 89^{d)}[89]	7,29 - 7,04 m (9H, Ar-H) 4,26 q (1H, Ind-H) 2,12 s (2H, CH ₂) 1,54 d (3H, CH ₂) 1,53 s (3H, CH ₃)	e)	234 M ⁺ (21) 219 M - CH ₃ (10) 204 M - 2 CH ₃ (11) 129 M - CH ₃ - C ₇ H ₇ (15) 115 Indenyl (8) 105 M - 2 CH ₃ - C ₁₀ H ₁₂ (100)
 90^{d)}	e)	e)	286 M ⁺ (4) 245 M - C ₃ H ₅ (100) 217 M - C ₃ H ₅ - C ₂ H ₄ (52) 203 M - 2 C ₃ H ₅ (90) 167 M - C ₃ H ₅ - C ₆ H ₅ (24) 141 M - C ₃ H ₅ - C ₂ H ₄ - C ₆ H ₅ (87)

Tab. 26: NMR- und Massenspektroskopische Daten der Komplexe **92** bis **94**.

Verbindung	¹ H NMR ^{a)}	¹³ C NMR ^{b)}	MS [m/z] ^{c)}
 92^{d)}	7,54 - 7,63 m (2H, Ar-H) 7,51 d (1H, Ar-H) 7,37 - 7,47 m (5H, Ar-H) 7,32 - 7,36 m (1H, Ar-H) 7,22 - 7,30 m (2H, Ar-H) 7,12 - 7,21 m (2H, Ar-H) 7,02 - 7,11 m (1H, Ar-H) 6,38 s (1H, Ar-H) 6,26 t (1H, Ar-H) 6,14 - 6,19 m (1H, Ar-H) 5,72 - 5,83 m (1H, -CH=) 4,73 - 4,92 dd (2H, =CH ₂) 3,76 - 3,81 m (1H, Ind- CH-Allyl) 1,48 - 1,90 m (2H, CH ₂)	134,2; 133,9; 129,3; 126,8; 123,8; 119,2; (C _q) 116,0 (=CH ₂) 135,2; 128,8; 128,5; 128,2; 126,5; 126,4; 126,3; 126,2; 125,9; 125,4; 125,0; 124,4; 124,3; 120,8; 104,9; 104,2; 104,1; 99,9 (Ar-CH) 30,9 (CH ₂)	508 M ⁺ (2) 393 M - 2 Cl - C ₃ H ₅ (25) 355 M - Inden - Cl (6) 277 M - Inden - C ₃ H ₅ - 2 Cl (15) 232 M - IndZrCl ₂ (45) 191 M - IndZrCl ₂ - C ₃ H ₅ (100)

Fortsetzung Tab. 26:

Verbindung	$^1\text{H NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C NMR}^{\text{b)}$	MS [m/z] $^{\text{c)}$
 <p>93^{d)}</p>	7,54 - 7,58 dd (1H, Ar-H) 7,43 - 7,49 dd (1H, Ar-H) 7,32 - 7,41 m (2H, Ar-H) 7,18 - 7,24 m (4H, Ar-H) 7,10 - 7,15 m (3H, Ar-H) 7,02 - 7,08 m (2H, Ar-H) 6,89 - 6,98 m (2H, Ar-H) 6,78 - 6,84 m (1H, Ar-H) 2,87 s (2H, CH ₂) 0,82 s (3H, CH ₃) 0,79 s (3H, CH ₃)	149,9; 146,1; 145,4; 145,1; 142,8; 141,7; 126,8; 114,7 (C _q) 134,1; 128,5; 128,4; 128,3; 126,3; 126,1; 126,5; 125,8; 125,4; 125,0; 124,6; 124,0; 122,2; 120,9; 118,4; 104,1 (Ar-CH) 29,7 (CH ₂) 14,1 (2C) (CH ₃)	512 M ⁺⁺ (0) 437 M - 2 Cl (5) 397 M - Inden (6) 345 M - Inden - Cl - CH ₃ (4) 308 M - Inden - 2 Cl - CH ₃ (8) 233 M - IndZrCl ₂ (32) 218 M - IndZrCl ₂ - CH ₃ (100) 203 M - IndZrCl ₂ - 2 CH ₃ (26) 127 M - IndZrCl ₂ - C ₇ H ₇ - CH ₃ (18)
 <p>94</p>	7,62 t (2H, Ar-H) 7,20 - 7,33 m (9H, Ar-H) 7,09 d (3H, Ar-H) 6,92 s (2H, Ar-H) 6,20 s (1H, Ar-H) 6,14 s (1H, Ar-H) 5,86 d (1H, Ar-H) 5,77 d (1H, Ar-H) 5,71 d (1H, Ar-H) 2,90 - 2,96 m (2H, CH ₂) 2,79 - 2,85 m (2H, CH ₂) 2,59 - 2,74 m (4H, CH ₂) 2,31 s (3H, CH ₃) 1,96 s (2H, CH ₂)	143,5; 142,2; 141,1; 135,6; 132,1; 129,2; 129,2; 125,2; 125,2 (C _q) 128,5 (2C); 128,4 (2C); 128,33; 128,26 (4C); 126,2; 126,0; 125,7; 125,31 (2C); 125,27 (2C); 115,6; 105,6; 103,8; 103,3; 103,0 (Ar-CH) 36,2; 35,7; 33,7; 32,2; 30,4 (CH ₂) 18,9 (CH ₃)	e)

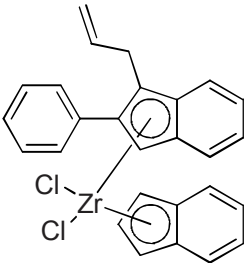
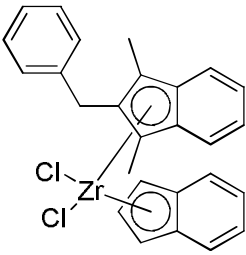
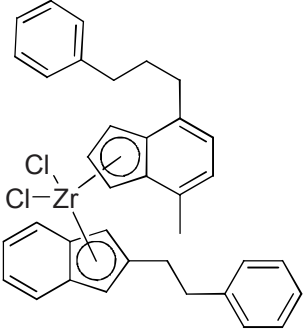
^{a)} δ [ppm] rel. CHCl₃ (7,24). ^{b)} δ [ppm] rel. CDCl₃ (77,0). ^{c)} In Klammern die jeweilige Intensität eines Peaks bezogen auf den Basispeak [%]. ^{d)} Signale den Isomeren nicht zugeordnet. ^{e)} Nicht bestimmt.

11.6. Ethenpolymerisation mit den Komplexen 92 - 94

Alle synthetisierten Bisindenyl-Komplexe wurden auf ihre Polymerisationsfähigkeit von Ethen untersucht. Für alle Polymerisationen wurde Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator im Verhältnis Zr:Al = 1:2500 verwendet. Der Ethendruck betrug 10 bar, die Polymerisationsdauer eine Stunde und die Temperatur 60°C. Als Lösungsmittel wurde n-Pentan verwendet.

Die Aktivitäten der Komplexe sowie die Daten aus den DSC- und Viskosimetrie-Messungen (Schmelzpunkt T_m , Schmelzenthalpie ΔH_m , Kristallinität α und Molekulargewicht M_n) sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tab. 27: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit den unsymmetrischen Bisindenyl-Komplexen 92 - 94 (Bedingungen: 250 ml Pentan, 60°C, 10 bar Ethen, 1h, Zr:Al 1:2500).

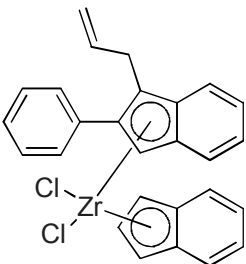
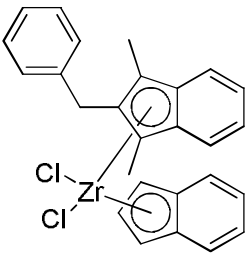
Nr.	Komplex	Aktivität [kg]PE [mol] Zr · h	M_n [g/mol]	DSC Smp. [°C] ΔH_m [J/g] α [%]
<u>92</u>		4261	167500	136,50 144,51 50
<u>93</u>		13163	43000	132,14 205,33 71
<u>94</u>		19914	175200	136,81 160,27 55

11.7. Ethen/1-Hexen-Copolymerisation mit den Komplexen 92 - 94

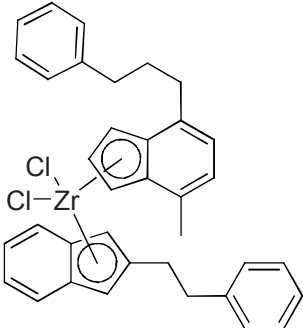
Neben der Ethen-Homopolymerisation wurden die Komplexe 92 - 94 auch in der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation getestet. Für diese Polymerisationen wurden die Polymerisationsbedingungen so weit wie möglich analog zu denen der Ethen-Homopolymerisation gewählt. Die einzige Änderung stellt die kontinuierliche Zugabe von 1-Hexen dar. 1-Hexen wurde mit einer Flussrate von 20 g/h zugegeben. Methylaluminoxan (MAO) wurde als Cokatalysator im Verhältnis Zr:Al = 1:2500 verwendet. Der Ethendruck betrug 10 bar, die Polymerisationsdauer eine Stunde und die Temperatur 60°C. Als Lösungsmittel wurde n-Pentan verwendet.

Die Aktivitäten der Komplexe sowie die Daten aus den DSC-Messungen (Schmelzpunkt T_m , Schmelzenthalpie ΔH_m und Kristallinität α) sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tab. 28: Ergebnisse der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation mit den unsymmetrischen Bisindenyl-Komplexen 92 - 94 (Bedingungen: 250 ml Pentan, 60°C, 10 bar Ethen, Flussrate(1-Hexen): 20 g/h, 1h, Zr:Al 1:2500).

Nr.	Komplex	Aktivität [kg]PE [mol]Zr · h	DSC Smp. [°C] ΔH_m [J/g] α [%]
<u>92</u>		2985	125,39 91,57 32
<u>93</u>		5759	125,41 102,47 35

Fortsetzung **Tab. 28:**

Nr.	Komplex	Aktivität [kg]PE [mol]Zr·h	DSC Smp. [°C] ΔH _m [J/g] α [%]
94		4205	127,34 28,74 10

11.8. Diskussion der Ergebnisse

11.8.1. Vergleich der Katalysatoraktivitäten von **92** - **94**/MAO bei der Ethen-Homopolymerisation und der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation

Generell sind die Katalysatoraktivitäten bei der Copolymerisation niedriger als bei der Ethen-Homopolymerisation. Komplex **92** zeigt von den drei getesteten Komplexen die niedrigste Aktivität. Es ist denkbar, dass der Propenylsubstituent mit dem aktiven Zentrum wechselwirkt und somit die Koordination von 1-Hexen behindert.

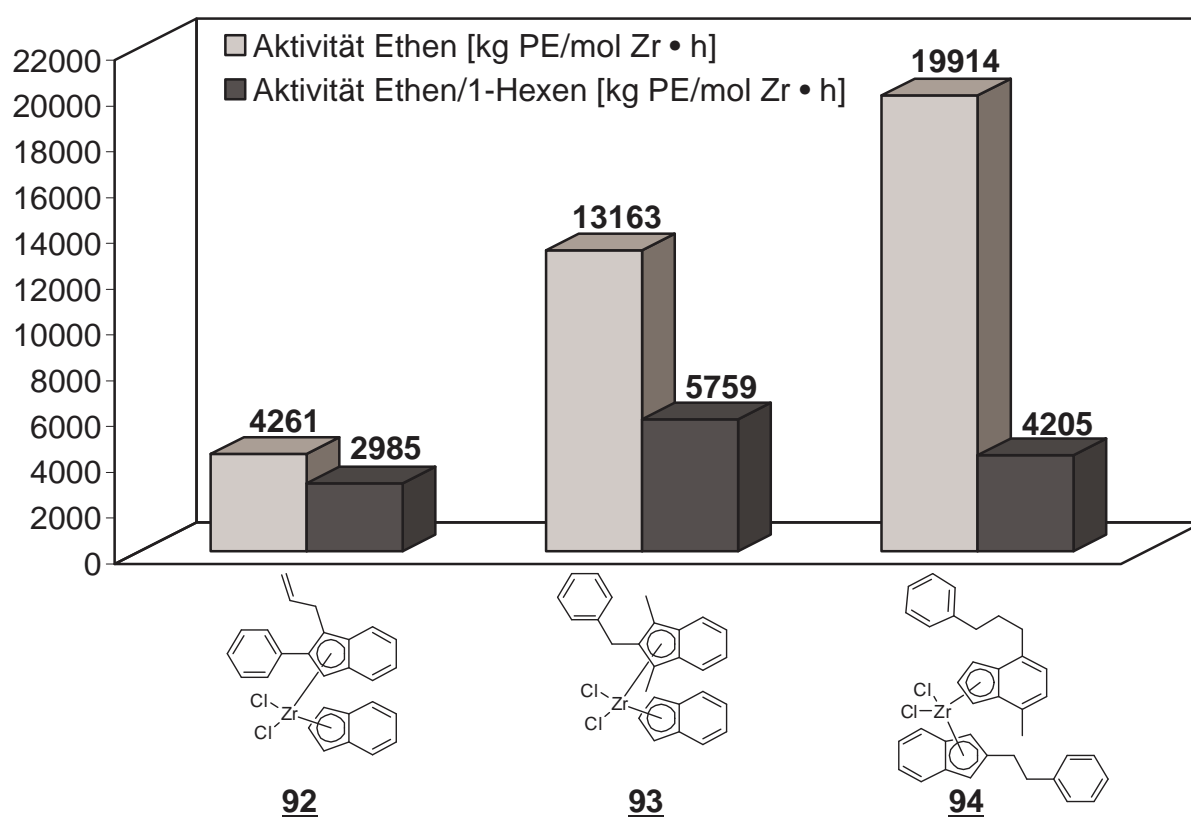


Abb. 102: Vergleich der Aktivitäten von Ethenpolymerisation und Ethen/1-Hexen-Copolymerisation der Komplexe **92** - **94**.

Der Platzbedarf für die Indenylsubstituenten steigt von **92** bis **94** deutlich an, was den Einbau des Comonomers 1-Hexen und das Wachstum der Polymerkette behindert.

11.8.2. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren der mit den Komplexen 92 – 94/MAO erhaltenen Ethen/1-Hexen Copolymere

Die Copolymere sind hinsichtlich ihrer Kettenstruktur NMR-spektroskopisch untersucht worden. Jedes Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht einer bestimmten Sequenz in der Polymerkette^[97]. Die Nomenklatur der verschiedenen Kohlenstoffgruppen wurde von Carman et. al. übernommen^[98]. Die Bezeichnung $\alpha\delta+$ bedeutet zum Beispiel, dass eine Methylengruppe eine Methingruppe als direkten Nachbar hat, die nächste Methingruppe aber mindestens vier Methylengruppen entfernt ist, und so weiter.

Alle aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren stellen typische Spektren für Ethen/1-Hexen-Copolymere dar.

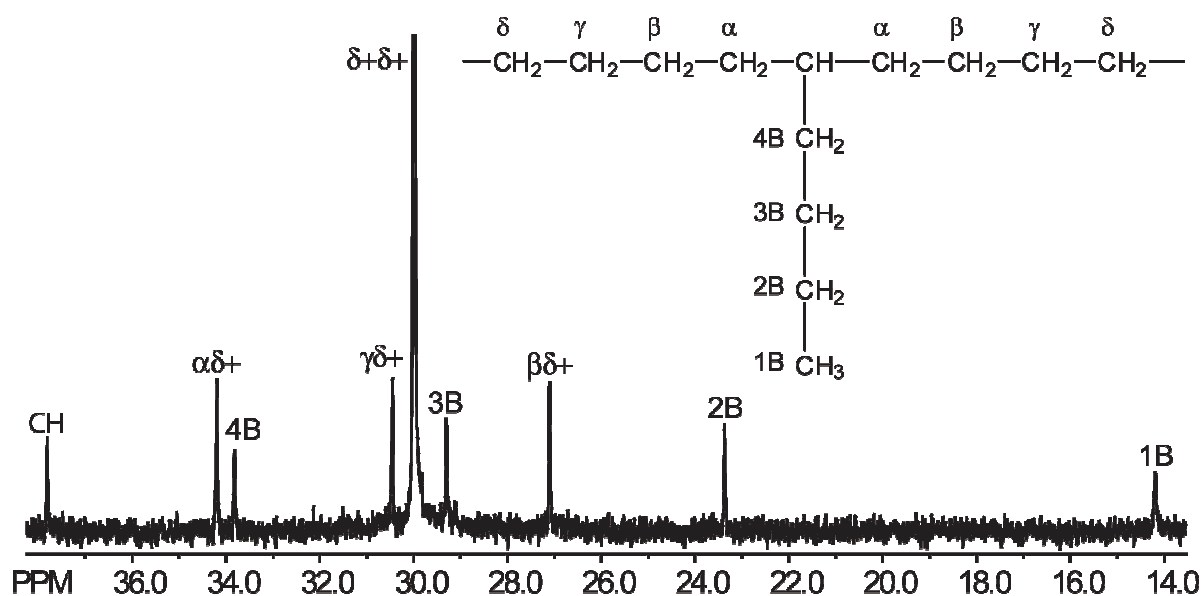


Abb. 103: ^{13}C -NMR-Spektrum des Copolymers, das mit 94/MAO erhalten wurde.

Wie aus den Zuordnungen in Tabelle 33 ersichtlich ist, enthalten die Copolymere 1-Hexeneinheiten, die immer von mindestens zwei Etheneinheiten getrennt werden. Blöcke, in denen mehrere 1-Hexeneinheiten nebeneinander eingebaut werden, existieren nicht (Region A). Dasselbe gilt für Einheiten, bei denen die 1-Hexeneinheiten nur durch eine Ethyleneinheit getrennt werden (Region F).

Tab. 29: Zuordnung der Signale im ^{13}C -Spektrum zu den Sequenzen in der Polymerkette^[97].

Region	C	Sequenz	$\delta_{\text{theor.}}$ [ppm]	92 $\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]	93 $\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]	94 $\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
A	$\alpha \alpha$	HHHH	41,40			
	$\alpha \alpha$	HHHE	40,86			
	$\alpha \alpha$	EHHE	40,18			
B	CH	EHE	38,13	37,80	37,79	37,79
C	CH	HHE	35,85			
	4B	HHH	35,37			
	$\alpha \gamma$	HHEH	35,00			
	$\alpha \gamma$	EHEH				
	$\alpha \delta^+$	HHEE	34,90			
	4B	HHE				
	$\alpha \delta^+$	EHEE	34,54	34,18	34,18	34,19
	4B	EHE	34,13	33,79	33,80	33,81
CH	HHH	33,47				
D	$\gamma \gamma$	HEEH	30,94			
	$\gamma \delta^+$	HEEE	30,47	30,44	30,43	30,43
	$\delta^+ \delta^+$	(EEE)_n	29,98	29,98	29,97	29,99
	3B	EHE	29,51			
	3B	HHE	29,34	29,30	29,27	29,30
	3B	HHH	29,18			
E	$\beta \delta^+$	EHEE	27,28			
	$\beta \delta^+$	HHEE	27,09	27,08	27,08	27,11
F	$\beta \beta$	EHEHE	24,53			
	$\beta \beta$	HHEHE	24,39			
	$\beta \beta$	HHEHH	24,25			
G	2B	EHE + HHE + HHH	23,37	23,37	23,35	23,38
H	1B	EHE + HHE + HHH	14,12		14,17	14,20

Anhand der ^1H -NMR-Spektren wurde bestimmt, wieviel Mol% 1-Hexen eingebaut wurde (Tab. 30).

Tab. 30: Einbaurrate von 1-Hexen in die Copolymere, die aus den Komplexen **92** – **94**/MAO erhalten wurden.

Copolymer von Komplex	Einbaurrate [%]	
	1-Hexen	Ethen
92 /MAO	33,3	66,7
93 /MAO	16,7	83,3
94 /MAO	12,5	87,5

11.8.3. Vergleich der Polymereigenschaften der mit den Komplexen **92** – **94**/MAO erhaltenen Polyethylene und Ethen/1-Hexen Copolymere

Die Molekulargewichte M_n der Polymere, die mit **92** - **94**/MAO hergestellt wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Aktivitäten der Katalysatoren. Das Molekulargewicht des Homopolymers aus Komplex **93**/MAO ist mit 43000 g/mol am niedrigsten. Die Molekulargewichte der anderen beiden Homopolymere liegen bei 167500 g/mol und 175200 g/mol. Da die Molekulargewichte mittels Viskosimetrie bestimmt wurden, kann kein Vergleich zwischen den Molekulargewichten der Homoethylene und den Copolymeren gezogen werden, da die Viskosimetrie für die Copolymere einen niedrigeren Wert vorspiegelt.

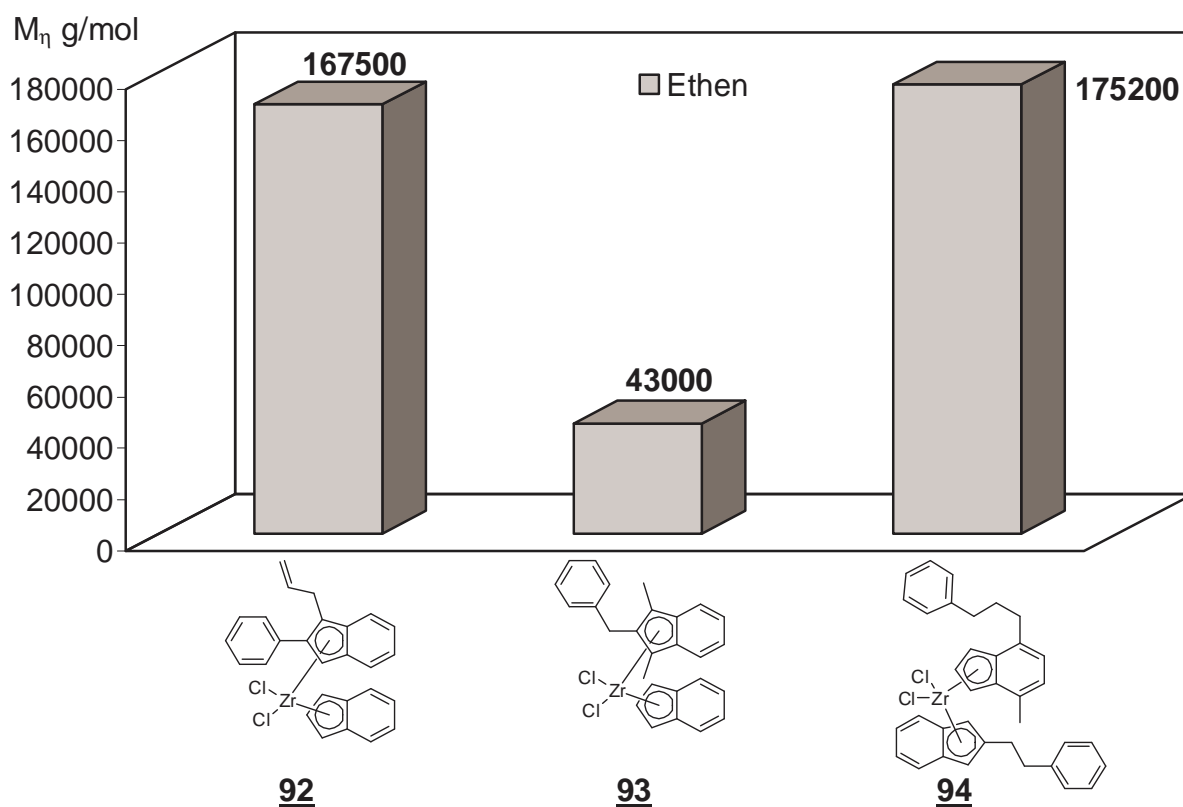


Abb. 104: Vergleich der Polymer-Molekulargewichte M_n der Ethen-Homopolymerisation mit den Komplexen **92** - **94**/MAO.

Die DSC-Untersuchungen zeigten ebenfalls unterschiedliche Polymereigenschaften. Die Schmelzpunkte der Polyethylene aus der Ethen-Homopolymerisation lagen zwischen 132 und 137°C, die der Copolymere circa 10 °C darunter.

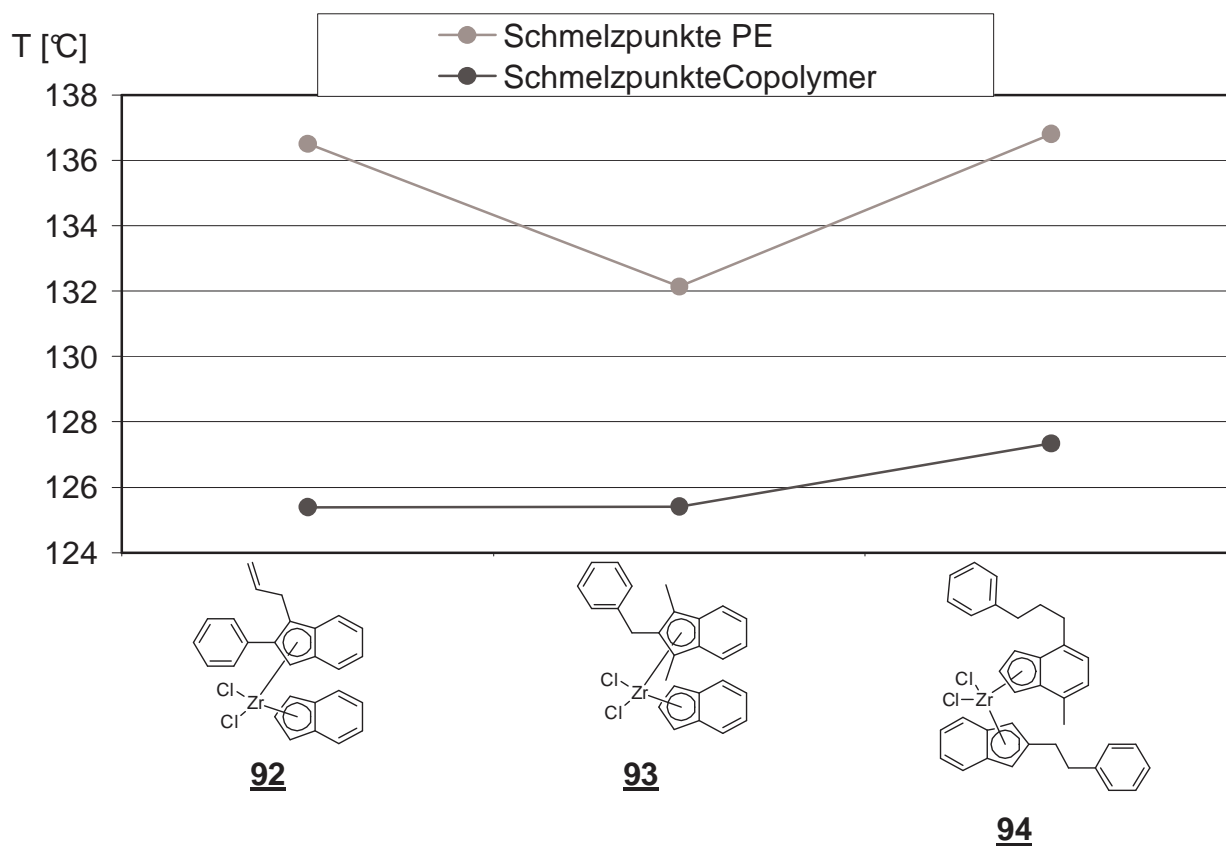


Abb. 105: Vergleich der Schmelzpunkte der Ethen-Homopolymere und Ethen/1-Hexen-Copolymere der Komplexe **92** - **94**/MAO.

Der Schmelzpunkt des Homopolymers, hergestellt mit Komplex **93**/MAO, liegt mit 132,14°C niedriger als die Schmelzpunkte der beiden anderen Polymere. Bei der Copolymerisation liegen die Schmelzpunkte der Copolymere, die mit **92**/MAO und **93**/MAO hergestellt wurden, bei 121,54°C. Bei Komplex **94**/MAO ergibt sich eine Besonderheit. Die Schmelzkurve des erzeugten Copolymers hat wiederum zwei Schmelzpunktpeaks, einen kleineren bei T=111,69°C und einen ausgeprägteren bei T=127,34°C.

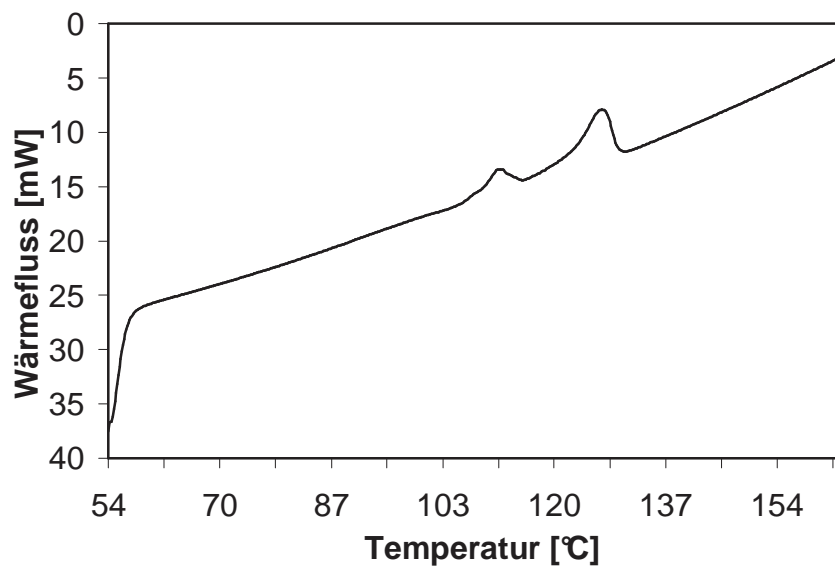


Abb. 106: Schmelzkurve des Copolymers aus Komplex 94/MAO.

Schließlich konnte aus der Schmelzenthalpie jedes produzierten Polymers die Kristallinität α bestimmt werden (s. Kap. 10.9.4), wobei die Werte für die Copolymere wiederum deutlich niedriger lagen als bei den Homopolymeren.

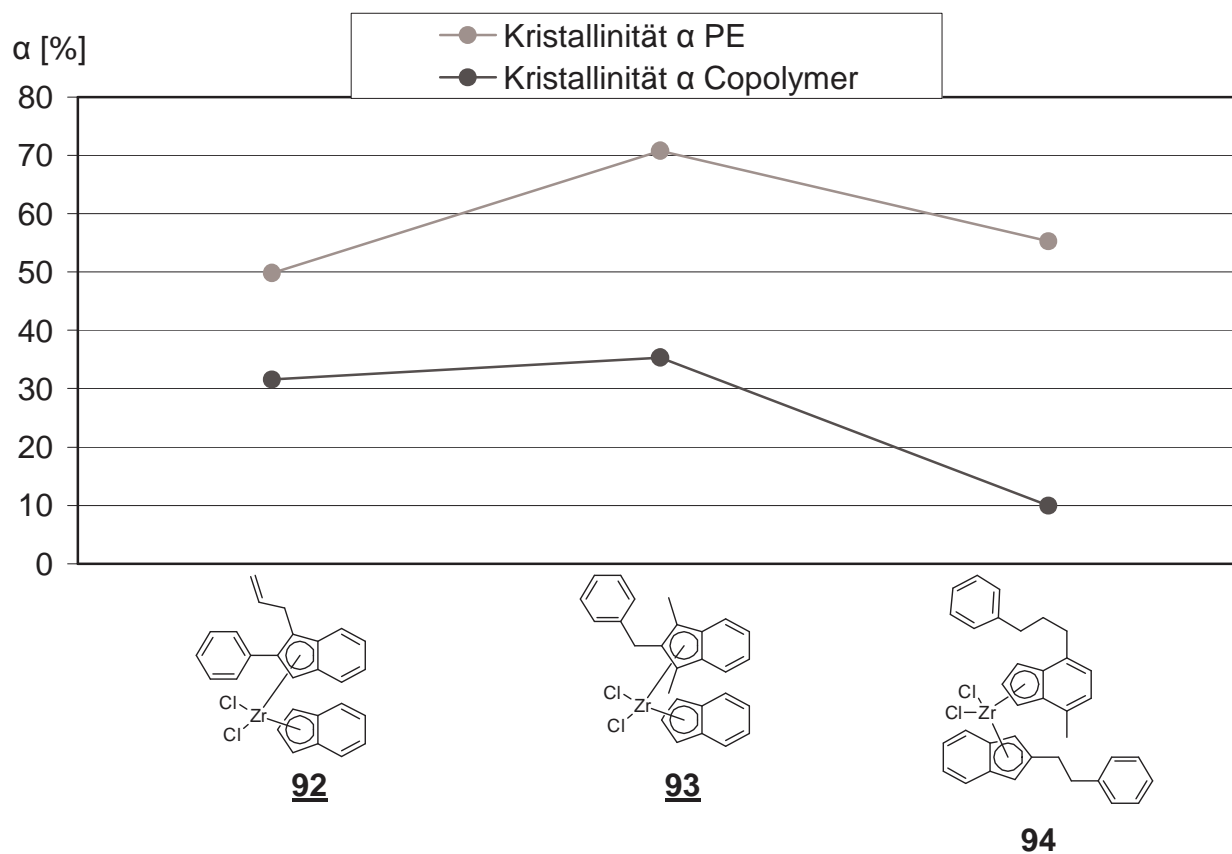


Abb. 107: Kristallinitäten α der Homo- und Copolymeren produziert mit den Komplexen **92** - **94**/MAO.

Für das Copolymer aus der Copolymerisation mit **94**/MAO lag der Wert bei 10%, das heißt, die amorphen Anteile überwiegen stark. Dieses Polymer lässt sich somit am besten verarbeiten. Die Kristallinität der übrigen Copolymeren hergestellt aus **92**/MAO und **93**/MAO lag um das Dreifache höher (32% und 34%). Hier überwiegt ebenfalls der amorphe Anteil im Polymer. Die Ethen-Homopolymere, produziert mit den Komplexen **92**/MAO und **94**/MAO, haben Werte für die Kristallinität von circa 50%. Mit 70% die höchste Kristallinität besitzt das Polymer aus der Ethen-Homopolymerisation von Komplex **93**/MAO. Dieses Polymer enthält den höchsten kristallinen Anteil und stellt für die industrielle Verarbeitung nicht die erste Wahl dar.

11.9. Schlussfolgerungen

Ziel dieses Teils der Arbeit war es, neuartige Metallocen-Komplexe zu synthetisieren und für die Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen zu testen. Die hier vorgestellten unsymmetrischen Bisindenylzirconium-Komplexe sind sowohl in der homogenen Ethenpolymerisation als auch in der homogenen Ethen/1-Hexen-Copolymerisation aktiv. Der Vergleich der erhaltenen Homo- und Copolymere ergab deutliche Unterschiede in den Polymereigenschaften. So weisen die aus der Copolymerisation gewonnenen Copolymere niedrigere Kristallinitäten auf, haben niedrigere Schmelzpunkte und auch niedrigere Molekulargewichte M_n als die Ethen-Homopolymere.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangschemikalien

1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden mit Hilfe der Schlenktechnik unter Ausschluss von Luft und Wasser durchgeführt. Als Schutzgas diente gereinigtes und getrocknetes Argon. Alle anderen Arbeiten wurden, soweit nicht anders vermerkt, an Luft durchgeführt.

1.2. Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden über Natrium / Kalium-Legierung (n-Pentan, n-Hexan, Diethylether, Toluol und Tetrahydrofuran), Phosphorpentoxid und anschließend Calciumhydrid (Methylenchlorid), Natrium (Ethanol), Magnesium (Methanol) oder Calciumhydrid (Triethylamin) destilliert und unter Argon aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl_3 , CD_2Cl_2) für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3\AA) aufbewahrt.

1.3. Ausgangschemikalien

Technisches Fluoren (90-95%) wurde vor der Verwendung in Pentan gelöst und durch Filtration über Kieselgel gereinigt. Technisches Inden (90%) wurde über Calciumhydrid destilliert. Dicyclopentadien wurde in heißem Dekalin gecrackt und destilliert.

Methylaluminoxan (30% in Toluol) wurde von den Firmen Crompton (Bergkamen) und Albemarle (Baton Rouge, USA / Louvain – La Neuve, Belgien) bezogen, Ethen (3.0) und Argon (4.8/5.0) von der Firma Rießner (Lichtenfels) geliefert.

Ausgangsmaterialien, die nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden, sind an den entsprechenden Textstellen gekennzeichnet.

Alle anderen Ausgangschemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2. Physikalisch-chemische Messungen

2.1. NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden entweder an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 250) oder an einem Gerät der Firma Varian (Inova 400) aufgenommen. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und routinemäßig bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7,24$ ppm für CDCl₃; $\delta = 5,32$ ppm für CD₂Cl₂, $\delta = 7,15$ ppm für C₆D₆) und in ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77,0$ ppm für CDCl₃; $\delta = 53,5$ ppm für CD₂Cl₂; $\delta = 128,0$ ppm für C₆D₆). Die Zählweise der Atome in den Abbildungen stimmt nicht in allen Fällen mit der IUPAC-Nomenklatur überein. Die Nummerierung wurde stattdessen den Gegebenheiten des jeweiligen Spektrums angepasst.

2.2. GC/MS-Spektroskopie

GC/MS-Spektren wurden an einem Thermo Focus Gaschromatographen in Verbindung mit einem Thermo DSQ Massendetektor aufgenommen. Hierzu wurde eine Trennsäule des Typs HP-5MS (5% Phenyl(equiv)-polysilphenylsiloxan, Länge: 30 m, Filmdicke: 0,25 μ m, Fluß: 75 ml/min, Splitverhältnis: 50:1) sowie Helium (4.6) als Trägergas verwendet. Das routinemäßig für die 30 m - Säule verwendete Temperaturprogramm beinhaltete eine Startphase von 2 Minuten bei 50°C, eine Aufheizphase von 24 Minuten bei einer Heizrate von 10°C/min (Endtemperatur 290°C) und eine Plateauphase von 15 Minuten bei 290 °C. Daneben wurden auch Routinemessungen von der zentralen Analytik der Universität Bayreuth an einem Gerät des Typs MAT 95 mit einem HP5890 Gaschromatographen durchgeführt.

2.3. Elementaranalyse

Die Analysen zur Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurden an einem VarioEl III CHN - Gerät der Firma Elementaranalysensysteme GmbH VarioEl durchgeführt. Hierzu wurden 4-6 mg der zu untersuchenden Substanz in Standard-Zinnpfännchen eingewogen. Diese Pfännchen wurden gut verschlossen in den Autosampler des Geräts eingeführt. Die erhaltenen Werte wurden mit den

sogenannten „Tagesfaktoren“ (ermittelt aus dem Vergleich der theoretischen Gehalte der Kalibriersubstanz Acetanilid mit den tagesaktuellen Werten) multipliziert.

2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polymerproben stand ein Diamond DSC-Gerät (Perkin-Elmer) zur Verfügung. Die Polymerproben wurden vor der Messung getrocknet. Zur Ermittlung der Schmelzenthalpien der Polyethylene wurden jeweils 4-7 mg des Polymers in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm vermessen:

1. Aufheizphase (10 K/min) von 50°C bis 160°C, 1. A Kühlphase (-10 K/min) auf 50°C
2. Aufheizphase (10 K/min) von 50°C bis 160°C, 2. A Kühlphase (-10 K/min) auf 50°C.

Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Smp. = 156,6°C); die Schmelzenthalpie von Indium ($\Delta H_m = 28,45 \text{ J/g}$) wurde zur Kalibrierung benutzt.

Für die Polyethylene wurden die Maxima der Schmelztemperaturen des zweiten Heizlaufs angegeben. Für die Ermittlung des Kristallinitätsgrades wurde die

Beziehung $\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$ gewählt. ΔH_m ergibt sich aus den Daten des zweiten Heizlaufs

der DSC, für ΔH_m^0 als Schmelzenthalpie für 100% kristallines Polyethylen wurden $290 \text{ J/g}^{[99]}$ angenommen.

2.5. Viskosimetrie

Das viskosimetrische Molekulargewichtsmittel M_η wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter (0C) in cis/trans-Dekalin bei $T=135 \pm 0,1^\circ\text{C}$ bestimmt. Das dazu verwendete Heizbad CT 1450 und die Messeinheit AVS 310 stammen von der Firma Schott-Geräte. Die Proben wurden vor der Messung in verschließbare Erlenmeyer-Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei 140-150°C in einer genau abgemessenen Menge Dekalin gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Für die Bestimmung von M_η standen Eichkurven zur Verfügung. Zur Fehlerverringeringung wurde jede Polymerprobe zweimal eingewogen und vermessen. Als möglicher Fehlerfaktor der Molekulargewichtsbestimmungen werden $\pm 10\%$ angenommen.

3. Synthesevorschriften

3.1. Synthese von 3-tert-Butylsalicylaldehyd (1)

Zu 2-tert-Butylphenol (50 mmol), gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran, wurde langsam eine 3-molare Methylmagnesiumbromid-Lösung (55,5 mmol; 18,5 ml) in Diethylether getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Gasentwicklung beendet, und ca. 90% des Lösungsmittels wurden im Vakuum entfernt. Nach der Zugabe von 100 ml Toluol sowie 10 ml Triethylamin (72 mmol) und Paraformaldehyd (125 mmol; 3,75 g) wurde das Gemisch zwei Stunden lang auf 88°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die - meist gelb fluoreszierende - Lösung zur Hydrolyse in 250 ml kalte, 1-molare Salzsäure eingeleitet. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde 3-tert-Butylsalicylaldehyd über Hochvakuum-Destillation als blaßgelbe Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute lag bei 85%.

3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die Iodierung der Salicylaldehyd-Derivate 2, 4 und 12

Das entsprechende Salicylaldehyd-Derivat (8,21 mmol) wurde in 100 ml eines Gemisches aus Methanol und Methylenchlorid (3:7) gelöst. Dann wurde Benzyltrimethylammonium-Dichloriodat (8,98 mmol, 3,12 g) und wasserfreies Calciumcarbonat (10,76 mmol, 1,08 g) zugegeben. Die Lösung wurde einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde das überschüssige Calciumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde um ca. 80% eingeeengt und es wurden 20 ml einer 5%igen Natriumhydrogensulfatlösung zur Zerstörung von überschüssigem Benzyltrimethylammonium-Dichloriodat zugesetzt. Die Extraktion erfolgte mit Diethylether, anschließend wurde die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Die Produkte wurden entweder durch Umkristallisation in einem passenden Lösungsmittel (Ethanol, n-Pentan) erhalten oder sie fielen als hochviskose Öle an. Die Ausbeuten lagen bei 59% - 92%.

3.3. Allgemeine Synthesevorschrift der Phenoxyimin-Verbindungen 3, 5 und 8 (Sdp. der Amin-Komponente > 110 °C)

Ein Salicylaldehyd-Derivat (1,7 mmol) wurde in 70 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe eines substituierten Amins bzw. Anilins (2,04 mmol) und einer katalytischen Menge para-Toluolsulfonsäure wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden unter Rückfluss am Wasserabscheider gerührt. Nach dem Abkühlen wurde über Natriumsulfat und Kieselgel filtriert. Das Toluol wurde bis auf 1-2 ml abgezogen. Die Umkristallisation in Ethanol ergab die Produkte in Ausbeuten von 84% - 90%.

3.4. Synthesevorschrift von Phenoxyimin-Verbindungen 6, 7, 9 - 11, 13 - 18, 20 (Sdp. der Amin-Komponente < 110°C)

3-tert-Butylsalicylaldehyd (15 mmol), die Amin-Komponente (30 mmol) und 15 g Molekularsieb (4Å) wurden in 100 ml Toluol zwei bis drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit n-Pentan extrahiert. Erneute Filtration und Entfernung des Lösungsmittels lieferte die Phenoxyimin-Verbindungen in Ausbeuten von 49% - 98%.

3.5. Synthesevorschrift für die Phenoxyimin-Verbindung 19

3-tert-Butylsalicylaldehyd (38 mmol), 1,2-Ethylendiamin (19 mmol) und Molekularsieb (4Å) wurden in 100 ml Toluol zwei bis drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit n-Pentan extrahiert. Erneute Filtration und Entfernung des Lösungsmittels lieferte die Phenoxyimin-Verbindung in einer Ausbeute von 87%.

3.6. Synthesevorschrift für die Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe 21 – 30

Die entsprechende Phenoxyimin-Verbindung (6 mmol) wurde bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran gelöst. Dann wurde Natriumhydrid (6 mmol), suspendiert in Tetrahydrofuran, zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Nach Zugabe von Zirkoniumtetrachlorid (3 mmol) wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 30 ml Methylenchlorid zugegeben und das Gemisch über Natriumsulfat filtriert. Beim Einengen der Lösung auf ca. 5 ml und

Zugabe von 50 ml n-Pentan fielen die Komplexe aus der Lösung aus. Dreimaliges Waschen mit je 15 ml n-Pentan und anschließende Trocknung im Vakuum lieferte die Komplexe in 80-90%igen Ausbeuten.

Tab. 31: Elementaranalyse-Daten der Komplexe **21** - **30**.

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]	N _{exp} [%]	N _{theor} [%]
21	60,8	60,2	7,14	7,13	4,11	4,13
23	44,4	44,5	3,75	3,73	2,48	3,05
25	56,5	56,6	6,05	6,10	4,71	4,71
26	38,7	39,7	4,24	4,05	2,85	3,31
27	42,2	42,6	4,78	4,69	3,07	3,10
28	45,5	46,8	4,35	4,34	2,79	2,87
29	46,0	46,3	4,87	4,12	5,92	6,74

3.7. Synthese von Indenyllithium

Inden (85,23 mmol, 10 ml) wurde bei Raumtemperatur in Pentan gelöst und n-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 100 mmol, 62,5 ml) zugegeben. Die Lösung wurde drei Tage lang gerührt. Dann wurde das entstandene Indenyllithium, das als weißer Niederschlag ausfällt, unter Argon abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Trocknung im Vakuum lieferte Indenyllithium in quantitativer Ausbeute.

3.8. Allgemeine Synthesevorschrift für die substituierten Indenyl-Verbindungen **31**, **32** und **33**

Indenyllithium (27,93 mmol) wurde in Toluol suspendiert. Dann wurde das entsprechende Alkenyl- bzw. Alkynylbromid (27,93 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wurde über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Die Produkte fielen in Ausbeuten von 90 - 99% als hellgelbe Öle an.

3.9. Synthesevorschrift für die Fulven-Derivate 34, 35 und 36

Ein Indenyl-Derivat (62,66 mmol) und Pyrrolidin (37,60 mmol) wurden in 120 ml Methanol gelöst. Aceton (80,00 mmol) wurde langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde langsam Eisessig (50,13 mmol) zugetropft und die Lösung mit 25 ml Wasser und 25 ml *n*-Pentan versetzt. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert. Die Produkte fielen in Ausbeuten zwischen 50 - 80% an.

3.10. Allgemeine Synthesevorschrift für die C1-verbrückten Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen 37 - 39

Fluoren bzw. Inden (50 mmol) wurde in 100 ml Diethylether gelöst bzw. suspendiert und bei Raumtemperatur langsam mit *n*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde acht Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und dann die äquimolare Menge des jeweiligen Fulven-Derivats langsam zugegeben. Dieses Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Zur Reinigung wurde der Rückstand in *n*-Pentan gelöst, die Lösung über Kieselgel filtriert und bei -25°C kristallisiert. Ausbeuten: 30 - 50%

3.11. Synthesevorschrift für 1-Brom-2-fluorenylethan (40)

Fluoren (10,0 mmol) wurde in 20 ml THF gelöst und langsam mit *n*-Butyllithium (10,0 mmol) bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde lang gerührt und dann langsam zu einer Lösung von Dibromethan (20,0 mmol) in 30 ml Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere zwei Stunden lang gerührt und anschließend einmal mit 50 ml verdünnter Ammoniumchloridlösung und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl in Pentan aufgenommen. Nach Filtration über Kieselgel wurde das Filtrat auf ca. 20% des ursprünglichen Volumens eingeeengt und zur Kristallisation auf -30°C gekühlt. Die Ausbeuten betragen 60-70%.

3.12. Synthesevorschrift zur Darstellung von Verbindung 41

Das Inden-Derivat 31 (10,6 mmol) wurde in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinon (6 ml) und n-Butyllithium (10,6 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung wurde sechs Stunden ebenfalls bei RT gerührt. Danach wurde bei -78°C 1-Brom-2-(9-fluorenyl)-ethan 40 (8,94 mmol) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch drei Tage bei RT gerührt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in n-Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Produkt fiel in einer Ausbeute von 58% als Öl an.

3.13. Allgemeine Synthesevorschrift der indenyl- und fluorenylsubstituierten Phenoxyimin-Verbindungen 43 - 47

Die jeweilige Phenoxyimin-Verbindung (1 mmol), Bis(triphenylphosphino)palladiumdichlorid (0,01 mmol) und Kupfer(I)-iodid (0,02 mmol) wurden in 20 ml Triethylamin gelöst. Dann wurde ein alkenyl- bzw. alkynylsubstituiertes Inden- oder Fluoren-Derivat (1 mmol) zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 20 ml Wasser und 20 ml n-Pentan zugegeben. Nach weiterer Extraktion mit n-Pentan wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Rohprodukte wurden säulenchromatographisch gereinigt und fielen in Ausbeuten von 50 - 70% an.

3.14. Synthese der dreikernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe 48 und 49

Eine indenyl- oder fluorenylsubstituierte Phenoxyimin-Verbindung (0.4 mmol) wurde in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit Natriumhydrid (1.2 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt, das Gemisch dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Nach Zugabe von Zirconiumtetrachlorid (0.6 mmol) wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 30 ml Methylenchlorid zugegeben und die Lösung über Natriumsulfat filtriert und eingeeengt. Bei Zugabe von 50 ml n-Pentan fielen die Zirconium-Komplexe aus der Lösung aus; nach 24 Stunden bei -80°C konnten die Komplexe von der überstehenden Lösung

abgetrennt werden. Zweimaliges Waschen mit je 20 ml n-Pentan und anschließende Trocknung im Vakuum ergab die Zirconium-Komplexe in Ausbeuten von 55%.

3.15. Polymerisation von Ethen mit einkernigen oder mehrkernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen im 1-Liter-Autoklaven

Der entsprechende Zirconium-Komplex (1 - 5 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wurde in einem mit 250 ml n-Pentan gefüllten 1l-Schlenk Kolben überführt, diese Mischung danach in den mehrfach evakuierten und wieder mit Argon gefüllten 1l-Autoklaven gegeben und nach kurzem Evakuieren unter einen Ethendruck von 1 bar gesetzt. Im schwachen Ethengegenstrom wurde die für ein Zr:Al-Verhältnis von 1:500 nötige Menge Methylaluminoxan (30% in Toluol) mittels Kanüle zugegeben und die Mischung anschließend eine Stunde lang bei 35 bzw. 60°C und einem Ethendruck von 10 bar gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ethenüberdruck abgelassen und das Polymer oder Oligomer-Polymer-Gemisch entnommen. Das Polymer wurde mittels einer Glasfritte abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.16. Synthesevorschrift für 2-(N-Benzylidenamino)pyridin (50)

Benzaldehyd (20 mmol), 2-Aminopyridin (20 mmol), 15 g Molekularsieb (4Å) und 2 g Silica-Alumina-Katalysator wurden in 100 ml Toluol drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat und Einengung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit Pentan extrahiert und umkristallisiert. Verbindung 50 fiel in einer Ausbeute von 58% an.

3.17. Synthesevorschrift für die Diimin-Derivate 51 und 52

Benzaldehyd bzw. Acetophenon (40 mmol) wurden mit 4-Chlor-o-phenylendiamin (20 mmol), 20 g Molekularsieb (4Å) und 2 g Silica-Alumina-Katalysator versetzt und in 150 ml Toluol zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat und Einengung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit Pentan bzw. Methanol extrahiert. Die Ausbeuten betragen 30% für 51 und 55% für 52.

3.18. Synthesevorschrift für Verbindung 53

Eine Mischung aus Benzaldehyd (20 mmol), N-Phenyl-p-phenylendiamin (20 mmol), Molekularsieb (4Å) und Silica-Alumina-Katalysator, in 100 ml Toluol, wurden drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Filtration über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit Pentan extrahiert und dann das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt fiel in einer Ausbeute von 95% an.

3.19. Synthesevorschrift für Komplex 55

Verbindung 53 (0,60 mmol) wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst. Danach wurde Vanadiumtrichlorid · 3 THF (0,60 mmol) in 15 ml einer Mischung aus Dichlormethan und Diethylether (2:1) gelöst. Beim langsamen Zutropfen der Lösung aus Dichlormethan und Verbindung 53 trat eine Farbänderung vom orange nach braun ein. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Feststoff mit Pentan und Dichlormethan gewaschen. Die Trocknung des Feststoffes im Hochvakuum lieferte den Komplex in einer Ausbeute von 46%.

3.20. Synthesevorschrift für Komplex 56

Verbindung 53 (1,50 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit Zirconiumtetrachlorid · 2 THF (1,50 mmol) versetzt. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde der Feststoff abfiltriert, dreimal mit Dichlormethan gewaschen, mit Pentan ausgefällt und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 85%.

3.21. Hydrosilylierungsreaktionen von Indenylderivaten bzw. Metallocenligandvorstufen mit Hydrogensilanen (57 - 59)

Die jeweilige Metallocenligandvorstufe (6,41 mmol) und das entsprechende Silan (6,41 mmol) wurden in 5 - 10 ml Pentan gelöst und mit festem Hexachloroplatin-säure-Hexahydrat (0,03 mmol) versetzt. Die Lösung wurde zwanzig Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und danach über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 und 97%.

3.22. Synthese der amido-funktionalisierten Metallocenligandvorstufe 61

Verbindung 57 (4,98 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan gelöst und schnell tert-Butylamin (14,93 mmol) zugegeben. Nach zwölf Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt. Die Ligandvorstufe fiel als Öl in einer Ausbeute von 85% an.

3.23. Synthese der amido-funktionalisierten Metallocenligandvorstufe 62

Verbindung 59 (5,83 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan gelöst, mit Triethylamin (11,66 mmol) versetzt. Dann wurde schnell 3,5-Dimethylpyrazol (11,66 mmol) zugegeben. Nach zwölf Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt. Die Ausbeute von Verbindung 61 betrug 98%.

3.24. Synthese des amido-funktionalisierten Metallocenkomplexes 63

Die Ligandvorstufe 62 (5,72 mmol) wurde bei -78°C in 50 ml Diethylether vorgelegt und mit n-Butyllithium (11,44 mmol; 1,6 M in Hexan) versetzt. Nach achtstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde wieder auf -78°C gekühlt, Zirconiumtetrachlorid (11,44 mmol) zugegeben und der Ansatz weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, Dichlormethan zugegeben und über Natriumsulfat filtriert. Das Dichlormethan wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und 50 ml n-Pentan zugegeben. Der ausgefallene Komplex wurde dreimal mit 15 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute lag bei 69%.

Tab. 32: Elementaranalyse-Daten des Komplexes 63.

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]	N _{exp} [%]	N _{theor} [%]
<u>63</u>	48,2	47,9	4,85	4,42	5,67	5,58

3.25. Synthese der Bis- und Tris(pyrazolyl)silyl-Derivate 64 und 65 sowie 76 und 77

Das entsprechende Alkyltrichlorsilan (20 mmol) wurde in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit Triethylamin (65 mmol) versetzt. Danach wurde schnell 3,5-Dimethylpyrazol

(40 mmol (**64**), 60 mmol (**65**, **76**) bzw. 20 mmol (**77**)) zugegeben. Nach zwölf Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt. Die Ligandvorstufen fielen in 70 - 98%igen Ausbeuten an.

3.26. Synthese des Bis(benzimidazolyl)silyl-Derivats **66**

Dimethyldichlorsilan (13 mmol) wurde in 60 ml Dichlormethan gelöst, Triethylamin (35 mmol) zugegeben und dann die Lösung schnell mit Benzimidazol (26 mmol) versetzt. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, die Suspension über Natriumsulfat filtriert und erneut das Lösungsmittel entfernt. Verbindung **66** entstand in einer Ausbeute von 23%.

3.27. Synthese von Bis-(2-aminopyridinyl)methylsilan **67**

Dimethyldichlorsilan (10,62 mmol) wurde bei 0°C in 30 ml Dichlormethan gelöst, Triethylamin (30 mmol) zugegeben und die Lösung eine Stunde lang bei 0°C gerührt. Dann wurde 2-Aminopyridin (21,25 mmol) bei 0°C im Verlauf von dreißig Minuten zugegeben. Nach sieben weiteren Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Suspension wurde über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel eingeeengt. Die Ligandvorstufe fiel als Öl mit einer Ausbeute von 60% an.

3.28. Synthese der Tris(pyrazolyl)silyl-Eisen-Komplexe **68 - 70**

Verbindung **64**, **65** bzw. **67** (2 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und mit Eisentrichlorid (2 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden lang gerührt. Dann wurden 50 ml n-Pentan zugegeben, filtriert, drei Mal mit n-Pentan gewaschen und mehrere Stunden im HV getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 43 und 52 %.

Tab. 33: Elementaranalyse-Daten der Komplexe **69** und **70**.

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]	N _{exp} [%]	N _{theor} [%]
69	38,7	39,2	4,61	4,93	16,18	17,13

Fortsetzung **Tab. 33:**

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]	N _{exp} [%]	N _{theor} [%]
<u>70</u>	35,1	35,5	4,08	3,97	13,21	13,78

3.29. Synthese der Tris(pyrazolyl)silyl-Nickel-Komplexe **71** und **72**

Verbindung **64** bzw. **67** (2,24 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und die entsprechende Menge Nickeldibromid · DME (2,24 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel eingengt, der Komplex mit n-Pentan ausgefällt, abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und einige Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei 45 -55%.

3.30. Synthese des Tris(pyrazolyl)silyl-Zirconium-Komplexes **73**

Verbindung **65** (1 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit Zirconiumtetrachlorid · 2 THF (1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Nach dreimaligem Waschen mit Dichlormethan wurde das Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet und lieferte ein Produkt in einer Ausbeute von 20%.

3.31. Synthese der Tris(pyrazolyl)silyl-Vanadium-Komplexe **74** und **75**

Die Verbindung **64** bzw. **65** (0,5 mmol) wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst. Dann wurde Vanadiumtrichlorid · 3 THF (0,5 mmol) in 15 ml einer Mischung aus Dichlormethan und THF (2:1) gelöst. Beim langsamen Zutropfen der Lösung aus **64** bzw. **65** in Dichlormethan war eine Farbänderung (orange nach oliv) zu beobachten. Die Lösung wurde nun bei Raumtemperatur zwölf Stunden gerührt, filtriert, der Feststoff mit Dichlormethan und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte fielen in Ausbeuten von 64% an.

Tab. 34: Elementaranalyse-Daten der Komplexe **74** - **75**.

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]	N _{exp} [%]	N _{theor} [%]
<u>74</u>	35,7	35,5	5,36	4,97	12,56	13,81
<u>75</u>	40,1	39,6	5,72	4,98	13,83	17,30

3.32. Synthese von Verbindung 78 bzw. Umsetzung der Pyrazolysilyl-Derivate 65, 76 und 77 mit Kaliumhydrid und Benzylbromid

3,5-Dimethylpyrazol bzw. das entsprechende Pyrazolysilyl-Derivat (2,44 mmol) wurde in 25 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit Kaliumhydrid (2,44 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde Benzylbromid (2,44 mmol) in 25 ml Diethylether bei -78°C zugetropft und wiederum über Nacht gerührt. Filtration über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels ergab das Produkt in einer Ausbeute von 66%.

3.33. Synthesevorschrift für die in Position 2 verbrückten Indenyl-Verbindungen 79 und 80

Magnesium-Pulver (48 mmol; 50 mesh) wurde bei 120°C im Vakuum über Nacht getrocknet. Nachdem das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 1,2-Dibromethan (3 mmol) zugegeben. Dann wurde bis zu einer sichtbaren Gasbildung erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wieder Argon eingeleitet und 10 ml frisches Tetrahydrofuran zugegeben. Danach wurde α,α' -Dichlorxylool (12 mmol) in 125 ml Tetrahydrofuran über drei bis vier Stunden zugetropft. Nach weiterem Rühren über Nacht wurde das überschüssige Magnesium abfiltriert. Der jeweilige Methylester (8 mmol) wurde, gelöst in 65 ml Tetrahydrofuran, bei -78°C über eine Stunde zur Reaktionslösung getropft. Nach Beenden des Zutropfens wurde die Reaktionslösung über ein bis zwei Stunden auf 0°C erwärmt und dann 100 ml Wasser im Verlauf von dreißig Minuten zugegeben. Nachdem die Mischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde das Tetrahydrofuran abgezogen. Die restliche Lösung wurde bei pH = 1 mit Dichlormethan extrahiert. Danach wurde über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute von Verbindung 95 betrug 30%.

Zur Entfernung der Hydroxygruppen wurde para-Toluolsulfonsäure (1,57 mmol) in 50 ml Toluol zu 95 gegeben und einen Tag unter Rückfluss gerührt. Die GC/MS-Analyse zeigte, dass 95 in Inden zerfallen war.

3.34. Synthesevorschrift für 2-Brominden (81)

Zu einer Lösung aus 200 ml Dimethylsulfoxid und Wasser (82,2 mmol) wurde Inden (42,61 mmol) gegeben. Dann wurde langsam N-Bromsuccinimid (43,29 mmol)

zugegeben und zwölf Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Wasser versetzt und vier Mal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. 1-Hydroxy-2-bromindan fiel quantitativ an.

1-Hydroxy-2-bromindan (42,61 mmol) wurde in 300 ml Toluol gelöst, mit para-Toluolsulfonsäure versetzt und unter Rückfluss am Wasserabscheider drei Tage erhitzt. Danach wurde das Toluol abgezogen, n-Pentan zugegeben und die Suspension über Kieselgel filtriert. Einengen des Lösungsmittels und Umkristallisation ergab **81** als gelbliche Kristalle in einer Ausbeute von 60 - 90%.

3.35. Synthesevorschrift für 2-Phenylinden (**83**)

Zu einer Lösung von Brombenzol (6,54 mmol), Inden (15 mmol) und Triethylamin (25,9 mmol) in 30 ml Dimethylformamid wurde Bis-(tri-o-tolyl-phosphin)-palladiumdichlorid (0,14 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 100°C zwanzig Stunden lang gerührt, im Vakuum eingeengt und der Rückstand in einer Mischung aus n-Pentan und Dichlormethan (100:3) gelöst. Danach wurde über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt aus Pentan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 37%.

3.36. Synthesevorschrift für 2-Allylinden (**84**)

Allylmagnesiumbromid (5 mmol) in 25 ml Diethylether wurde langsam zu einer Lösung aus 2-Brominden (5 mmol) und Ni(dppp)Cl₂ (0,05 mmol), gelöst in 25 ml Diethylether, getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgt Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure, Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat, Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation in n-Pentan. Verbindung **99** fiel in einer Ausbeute von 55% an.

3.37. Synthesevorschrift für die in Position 2 substituierten Indenyl-Verbindungen **83**, **85** und **86**

Certrichlorid (45 mmol) wurde in einem Mörser fein gemahlen und dann in einem Kolben bei 135-140°C im Hochvakuum eine Stunde lang ausgeheizt. Danach wurde eine weitere Stunde unter Rühren weitergeheizt. In den noch heißen Kolben wurde

Argon eingeleitet, und mit einem Eisbad abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden nun 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

In derselben Zeit wurde die Grignard-Verbindung hergestellt. Magnesiumpulver (75 mmol, 50 mesh) wurde mit 50 ml Tetrahydrofuran und einem Plättchen Iod versetzt. Nun wurden 10 ml des jeweiligen Bromids (45 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Als die Iodfärbung verschwunden war, wurde die restliche Bromid-Lösung zugetropft und über Nacht bei RT weitergerührt.

Die Certrichlorid-Suspension wurde dann mit einem Eisbad gekühlt und die Grignard-Verbindung nach Abfiltrieren des überschüssigen Magnesiumpulvers hinzugefügt. Nach neunzigminütigem Rühren wurde schließlich 2-Indanon (30 mmol), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, zugetropft und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionmischung mit 10 ml einer zehnpromzentigen wässrigen Essigsäure versetzt, mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumchlorid-Lösung, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wiederum Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Trocknung erfolgte über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man die Alkohole in Ausbeuten von 85%.

In einem zweiten Schritt wurde die Hydroxygruppe der jeweiligen Alkohole mit 25 ml 9M Schwefelsäure bei 110°C innerhalb von dreißig Minuten entfernt. Danach wurde zwanzigprozentige Natronlauge zugegeben, um einen neutralen pH-Wert zu erreichen. Die Mischung wurde dreimal mit Dichlormethan gewaschen, über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Die Produkte fielen in Ausbeuten von circa 75 % an.

3.38. Synthesevorschrift für die in Position 1 und 2 disubstituierten Indenyl-Verbindungen 87 und 88

Das jeweilige in Position 2 substituierte Indenyl-Derivat (5 mmol) wurde in 100 ml Diethylether gelöst, mit n-Butyllithium (5 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde Allylbromid bzw. Methyljodid (6 mmol) zugegeben und vier Stunden gerührt, anschließend der Diethylether abgezogen, Toluol zugegeben und die Lösung über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen. Ausbeute: 45%.

3.39. Synthesevorschrift für die in Position 1, 2 und 3 trisubstituierten Indenyl-Verbindungen 89 und 90

Das jeweilige in 2-Position substituierte Indenyl-Derivat (5 mmol) wurde in 100 ml Diethylether gelöst, mit n-Butyllithium (5 mmol; 2,5 M in Hexan) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde Allylbromid bzw. Methyljodid (6 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Danach wurde der Diethylether abgezogen, Toluol zugegeben und die Lösung über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen. Ausbeute: 58%.

3.40. Synthesevorschrift für die Bis(indenyl)zirconium-Komplexe 91 - 93

Das entsprechende Indenyl-Derivat (5,44 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit n-Butyllithium (5,44 mmol; 2,5 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei -78°C eine äquimolare Menge an Indenylzirconiumtrichlorid zugegeben. Das Gemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und bei -25°C kristallisiert. Die Ausbeuten lagen bei 36 - 42%.

Tab. 35: Elementaranalyse-Daten der Komplexe 92 - 93.

Verbindung	C _{exp} [%]	C _{theor} [%]	H _{exp} [%]	H _{theor} [%]
<u>92</u>	63,3	63,8	3,85	4,38
<u>93</u>	63,9	63,5	4,49	4,74
<u>94</u>	69,5	68,8	5,68	5,45

3.41. Polymerisation von Ethen mit Komplex 63 und den Bis(indenyl)-zirconium-Komplexen 92 - 94

Der entsprechende Zirconium-Komplex (1 - 5 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit der für ein Zr:Al-Verhältnis von 1:2500 nötigen Menge Methylaluminoxan (30% in Toluol) versetzt und in einen mit 250 ml n-Pentan gefüllten 1l-Schlenkkolben überführt. Diese Mischung wurde danach in den mehrfach evakuierten und wieder mit Argon gefüllten 1l-Autoklaven gegeben und die Mischung

anschließend eine Stunde bei 60°C und einem Ethendruck von 10 bar gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ethenüberdruck abgelassen und das Polymer oder Oligomer-Polymer-Gemisch entnommen. Das Polymer wurde mittels einer Glasfritte abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

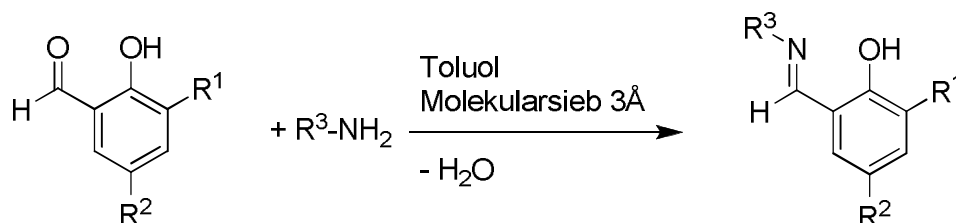
3.42. Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen mit den Bis(indenyl)zirconium-Komplexen 92 - 94

Der entsprechende Zirconium-Komplex (1 - 5 mg) wurde in 5 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit der für ein Zr:Al-Verhältnis von 1:2500 nötigen Menge Methylaluminoxan (30% in Toluol) versetzt und in einen mit 250 ml n-Pentan gefüllten 1l-Schlenkkolben überführt. Diese Mischung wurde danach in den mehrfach evakuierten und wieder mit Argon gefüllten 1l-Autoklaven gegeben. Gleichzeitig mit dem Polymerisationsstart wurde die Zufuhr für das 1-Hexen geöffnet, das mit einem konstanten Fluss von 20 g/h - über Magnetventile gesteuert - zugegeben wurde. Die Mischung wurde anschließend eine Stunde bei 60°C und einem Ethendruck von 10 bar gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ethenüberdruck abgelassen und das Polymer oder Oligomer-Polymer-Gemisch entnommen. Das Polymer wurde mittels einer Glasfritte abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zusammenfassung

Ein Teilziel dieser Arbeit war die Synthese von Ligandvorstufen, die in verschiedenen Kupplungsreaktionen (z.B. Sonogashira- oder Heck-Kupplungsreaktionen bzw. Hydrosilylierungsreaktionen) zur Synthese mehrkerniger Komplexe verwendet werden können. Diese Komplexe sollten dahingehend untersucht werden, inwieweit bei der homogenen Ethenpolymerisation Polymere mit bi- bzw. multimodaler Molekulargewichtsverteilung entstehen.

Zunächst wurden Heck- und Sonogashira-Kupplungsreaktionen genauer betrachtet. Dazu wurden iodsubstituierte Phenoxyimin-Verbindungen dargestellt. Diese waren durch Kondensation von in Position 3 substituierten Salicylaldehyden mit aliphatischen und aromatischen Aminen zugänglich. Die substituierten Salicylaldehyde wurden durch Reaktion von ortho-substituierten Phenolen mit Paraformaldehyd gewonnen.

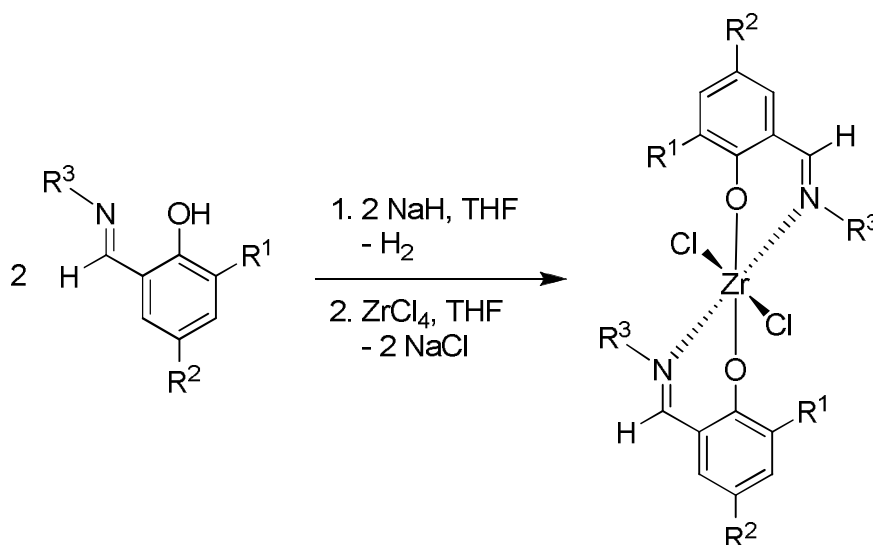


Die Einführung von Iodsubstituenten in diese Phenoxyimin-Verbindungen konnte auf drei verschiedenen Wegen realisiert werden:

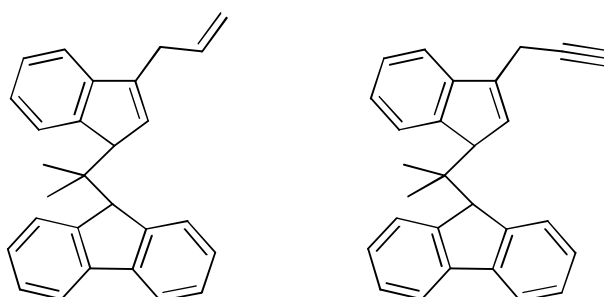
1. Iodierung der Aldehydkomponente vor der Kondensation mit Aminen.
2. Iodierung der Aldehydkomponente nach der Kondensation mit Aminen, wobei hier keine aromatischen Amine verwendet werden konnten.
3. Iodierung durch Kondensation mit iodsubstituierten Aminen.

Die iodsubstituierten Verbindungen wurden in Heck- und Sonogashira-Kupplungsreaktionen verwendet.

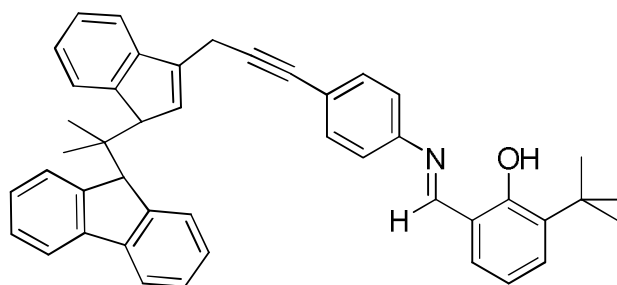
Um Bis(phenoxyimin)-Zirconium-Komplexe darzustellen, wurde die Hydroxyfunktion der Phenoxyimin-Verbindung deprotoniert und mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Die Komplexe wurden in guten Ausbeuten erhalten.



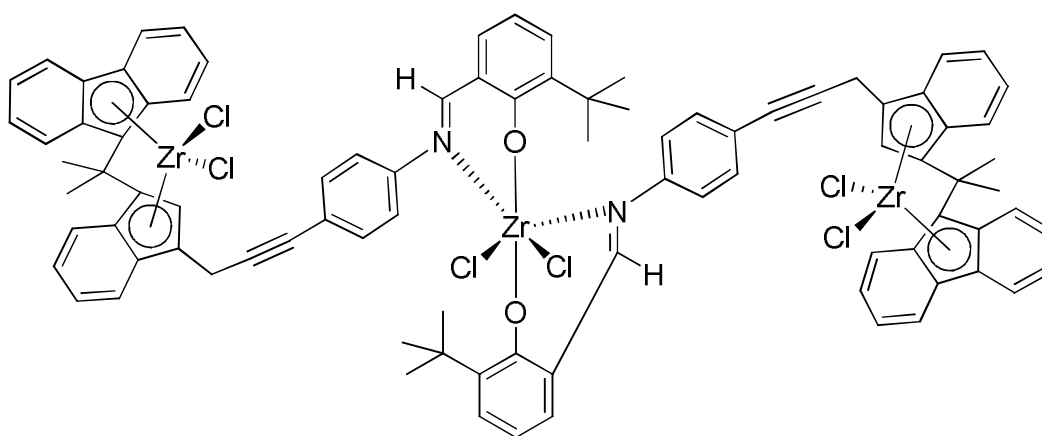
Als Gegenpart für die iodsubstituierten Phenoxyimin-Verbindungen werden bei der Heck-Kupplungsreaktion ω -alkenylsubstituierte Inden- oder Fluoren-Derivate, bei der Sonogashira-Kupplung jedoch ω -alkinylsubstituierte Inden- oder Fluoren-Derivate benötigt. Der Syntheseweg für diese Derivate bestand darin, Indenyllithium mit Allylbromid bzw. Propargylbromid umzusetzen, um durch anschließende Reaktion mit Aceton Fulven-Derivate und schließlich über eine Fulvenreaktion C₁-verbrückte Metallocen-Ligandvorstufen zu erhalten.



Die synthetisierten Verbindungen sollten anschließend miteinander kombiniert werden. Die Versuche zur Kupplung beider Systeme mittels Heck-Reaktion scheiterten. Sonogashira-Kupplungsreaktionen von iodsubstituierten Phenoxyimin-Verbindungen mit ω -alkinylsubstituierten Inden- oder Fluoren-Derivaten lieferten dagegen kombinierte Phenoxyimin-Metallocen-Ligandvorstufen in akzeptablen Ausbeuten.

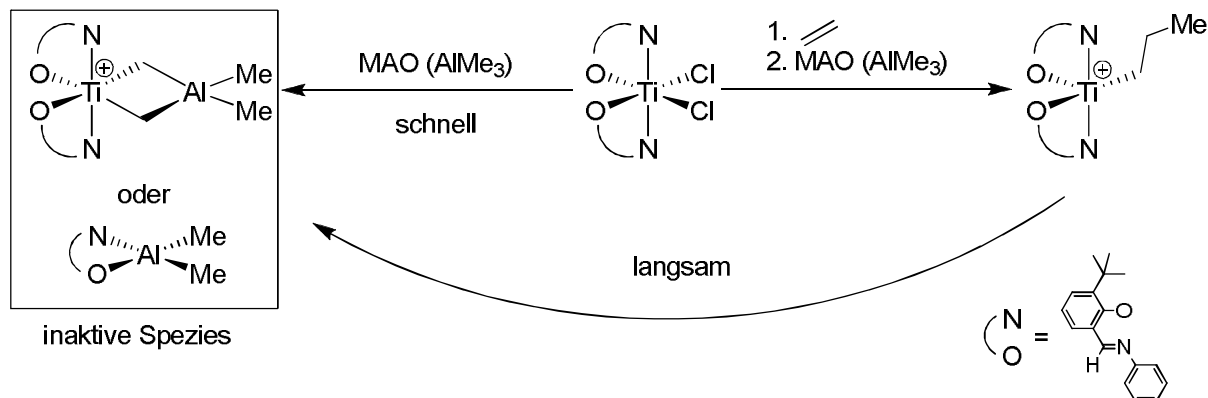


Die aus der Sonogashira-Kupplung erhaltene Verbindung konnte mit Natriumhydrid deprotoniert werden und anschließend mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt werden. Es resultierten dreikernige Komplexe, in denen Zirconium als Zentralmetall in zwei verschiedenen Koordinationssphären auftritt. In der Phenoxyimin-Einheit ist das Metallion in einer verzerrt oktaedrischen Koordination zu finden. Durch zwei π -Systeme und zwei Chlorid-Liganden tetraedrisch koordiniert liegt das Metallion dagegen in der Metallocen-Einheit vor.



Sowohl die Phenoxyimin-Komplexe als auch die dreikernigen Komplexe wurden erfolgreich für die Ethenpolymerisation getestet. Aus den dreikernigen Komplexen entstanden Polymere mit multimodalen Molekulargewichtsverteilungen.

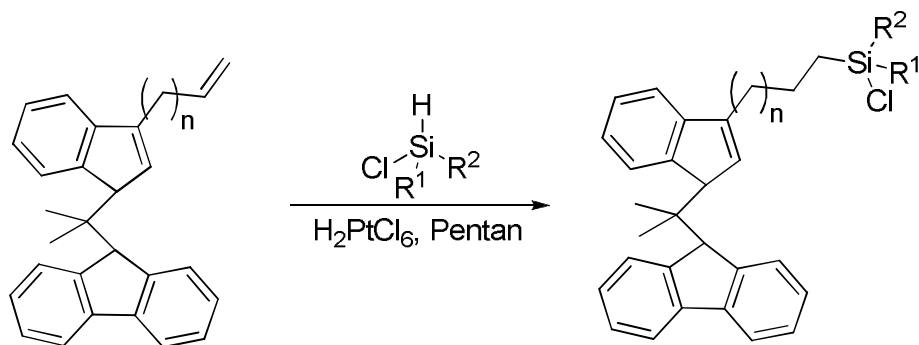
Allerdings ergaben sich Limitationen bei der homogenen Ethenpolymerisation. Die Komplexe mussten in einer Ethenatmosphäre aktiviert werden, ansonsten erfolgte eine Deaktivierung durch Ligandübertragung auf Aluminiumzentren des Cokatalysators.



Außerdem waren alle hier dargestellten Phenoxyimin-Komplexe nur bei einer Polymerisationstemperatur von 40°C aktiv, bei einer für den Metallocenteil günstigeren Polymerisationstemperatur von 60°C aber inaktiv.

Um diese Probleme zu umgehen wurde versucht, anstatt der Phenoxyimin-Verbindungen andere Verbindungen zu verwenden. Es wurden modifizierte Imino-Verbindungen und deren Komplexe hergestellt und untersucht, ob sie für die homogene Ethenpolymerisation geeignet sind. Diese Versuche schlugen fehl.

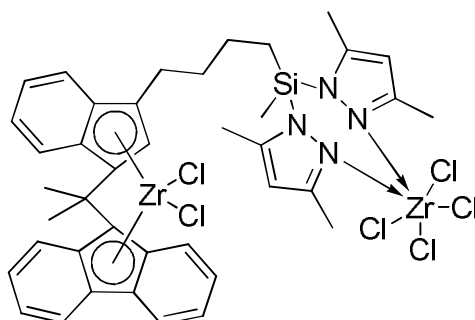
Des Weiteren wurden Versuche zu Hydrosilylierungsreaktionen durchgeführt. Bei diesem Reaktionstyp werden Silane, die Si-H-Bindungen enthalten, an die Doppelbindung von ω -alkenylsubstituierten Verbindungen addiert. Als Katalysator wird Hexachloroplatinsäure als Feststoff eingesetzt. Die synthetisierten ω -alkenylsubstituierte C₁-verbrückten Metallocen-Ligandvorstufen wurden mit Dichlormethylsilan und Chlordimethylsilan umgesetzt.



Die silylierten Verbindungen wurden dann unter HCl-Abspaltung mit primären und sekundären Amin-Verbindungen zur Reaktion gebracht.

Diese Verbindungen konnten mit n-Butyllithium deprotoniert werden. Die Reaktion mit Zirconiumtetrachlorid ergab zweikernige Komplexe, in denen das Zentralmetall wiederum in zwei verschiedenen Koordinationssphären existiert.

Der gezeigte Komplex war bei der homogenen Ethenpolymerisation bei 60°C mäßig aktiv.

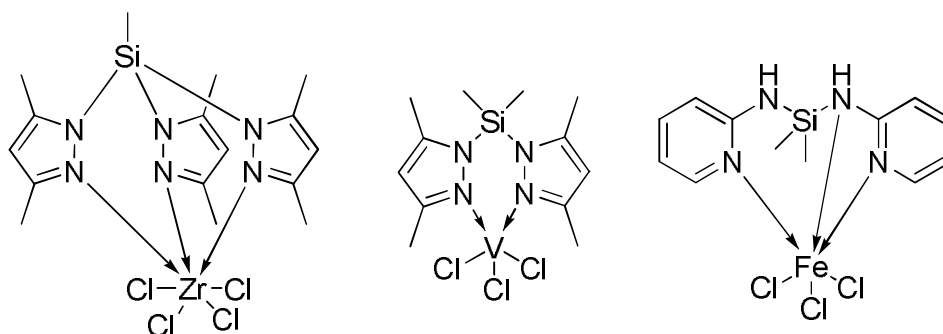


Die homogene Ethenpolymerisation mit zwei- und dreikernigen Komplexen ergibt generell Polymere mit multimodalen Molekulargewichtsverteilungen.

Es ist gelungen, Wege aufzuzeigen, um verschiedene Komplextypen miteinander zu verknüpfen. Aus ihnen konnten Polyethylene mit multimodalen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Allerdings ist der Syntheseaufwand - verglichen mit einkernigen Komplexen - zu groß und die Aktivitäten zu gering, um in diesem Stadium eine Alternative darzustellen.

Ein weiteres Ziel bestand daher darin, einkernige Komplexe zu synthetisieren, die von vorne herein mehrere Isomere haben, bzw. durch Aktivierung mit MAO Isomere bilden.

Analog zu den schon bekannten Bis(benzimidazolyl)-Komplexen wurden Bis- und Tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)silan- und Bis(2-aminopyridinyl)dimethylsilan-Komplexe synthetisiert. Dazu wurde Dichlordimethylsilan bzw. Trichlordimethylsilan mit 3,5-Dimethylpyrazol bzw. 2-Aminopyridin umgesetzt. Die erhaltenen Verbindungen wurden anschließend mit verschiedenen Metallsalzen und Metallsalzaddukten zur Reaktion gebracht um die Komplexe zu erhalten.



Die Systeme erwiesen sich als sehr instabil und ergaben in der homogenen Ethenpolymerisation nicht das gewünschte Ergebnis. Daher wurde nach Wegen gesucht, diese Komplexe besser zu stabilisieren.

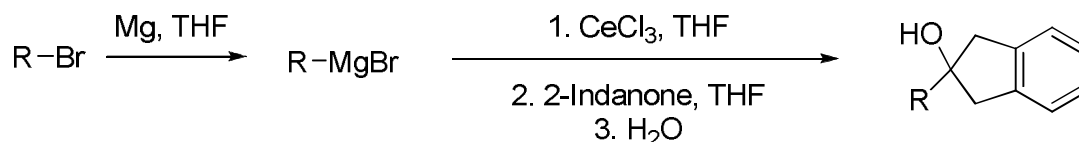
Ein möglicher Weg hierzu bestand darin die Tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)silan-Verbindungen mit Kaliumhydrid zu deprotonieren und anschließend mit Halbsandwich-Komplexen umzusetzen. Allerdings ergab die Untersuchung der Deprotonationsreaktionen, dass dabei die Silan-Verbindungen zerfielen und somit nicht für die Komplexsynthese geeignet waren.

Neben der Synthese von neuen Komplexen, die den Polymeren durch ihre Struktur neue Eigenschaften wie breite Molekulargewichtsverteilungen geben, besteht auch die Möglichkeit, durch Veränderungen bei der homogenen Ethenpolymerisation selbst die Eigenschaften des entstehenden Polymers zu verändern. Hierzu wird dem Katalysator in der Polymerisation neben Ethen ein weiteres Comonomer, z.B. 1-Hexen zur Verfügung gestellt. Für diese Copolymerisationen eignen sich in Position 2 substituierte bzw. verbrückte Bis(indenyl)zirconium-Komplexe besonders gut.

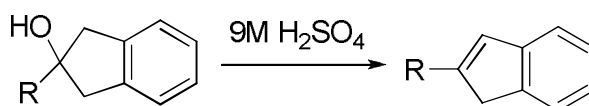
Daraus ergab sich das nächste Teilziel dieser Arbeit. Es sollte untersucht werden, inwieweit sich die Synthesewege für in Position 2 substituierte bzw. verbrückte Indenyl-Verbindungen vereinfachen lassen. Außerdem sollte festgestellt werden, wie sich die Eigenschaften der Polymere aus der homogenen Ethenpolymerisation von denen der homogenen Ethen/1-Hexen-Copolymerisation unterscheiden.

Zunächst wurden Versuche zur Verbesserung der Synthesewege durchgeführt. Als günstigste Synthese für 2-substituierte Indenyl-Verbindungen erwies sich eine modifizierte Grignard-Reaktion. Dabei wurde die Grignard-Verbindung vor der

Umsetzung mit 2-Indanon mit Certrichlorid behandelt und so das Auftreten der für Grignard-Reaktionen typischen Nebenprodukte minimiert.

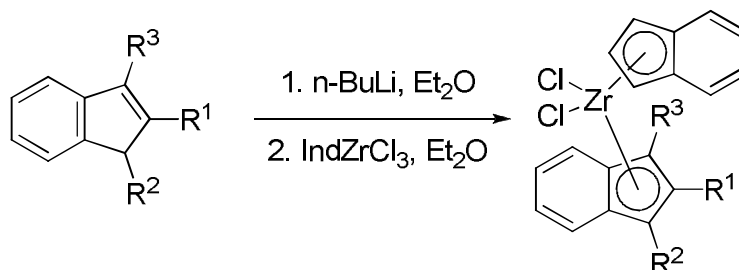


Auch die nachfolgende Entfernung der Hydroxygruppen konnte verbessert werden. Dazu wurden die aus der Grignard-Reaktion resultierenden Alkohole mit 9M Schwefelsäure statt mit para-Toluolsulfonsäure in Toluol umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde dadurch von zwei Stunden auf dreißig Minuten reduziert und die Ausbeute erhöht.



Da die 2-substituierten Indenyl-Verbindungen und ihre Komplexe schon hinlänglich bekannt sind, wurde ein zweiter und dritter Substituent in Position 1 und 3 des Indenylrestes eingefügt. Dazu wurde das 2-substituierte Indenyl-Derivat mit n-Butyllithium deprotoniert und mit einem Alkylhalogenid (z.B. Allylbromid oder Methiodid) umgesetzt. Je nach Reaktionszeit wurden 1,2-di- bzw. 1,2,3-trisubstituierte Indenyl-Verbindungen erhalten.

Diese Indenyl-Verbindungen wurden wiederum mit n-Butyllithium deprotoniert und mit Indenylzirconiumtrichlorid zur Reaktion gebracht, um unsymmetrische Bis(indenyl)zirconium-Komplexe zu erhalten.

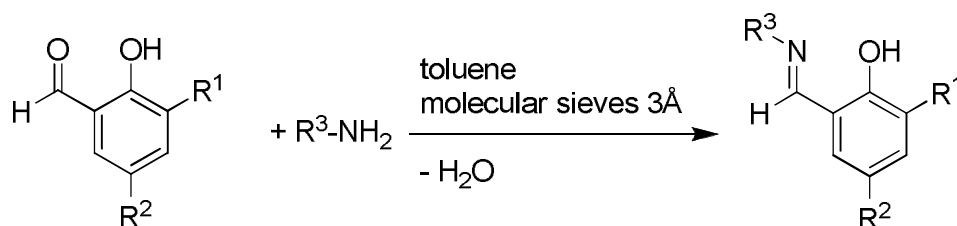


In der Ethen-Homopolymerisation sowie in der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation erzielten diese Komplexe gute Aktivitäten. Es konnte gezeigt werden, dass sich die in der Copolymerisation erhaltenen Polymere in ihren Eigenschaften von den aus der Ethenpolymerisation erhaltenen teils stark unterscheiden. So wiesen sie generell geringere Schmelztemperaturen auf, und auch ihre Kristallinität α war niedriger, das heißt, alle Copolymere enthielten mehr amorphe Anteile als die Polymere aus der Ethen-Homopolymerisation und sind daher besser zu verarbeiten. Die Einbauquote von 1-Hexen betrug zwischen 12,5 und 33.3%.

Summary

One goal of this thesis was the synthesis of ligand precursors which can be used in different coupling reactions (e.g. Sonogashira, Heck coupling reactions or hydrosilylation reactions) for the synthesis of multinuclear complexes. These complexes should be tested if they can produce polymers with bi- or multimodal molecular weight distributions in homogenous ethylene polymerization reactions.

First, Heck and Sonogashira coupling reactions were tested. For this purpose iodo substituted phenoxyimine compounds were prepared. These were accessible through condensation of salicylaldehydes which are substituted in position three, with aliphatic and aromatic amines. The substituted salicylaldehydes were prepared by the reaction of ortho-substituted phenols with paraformaldehyd.

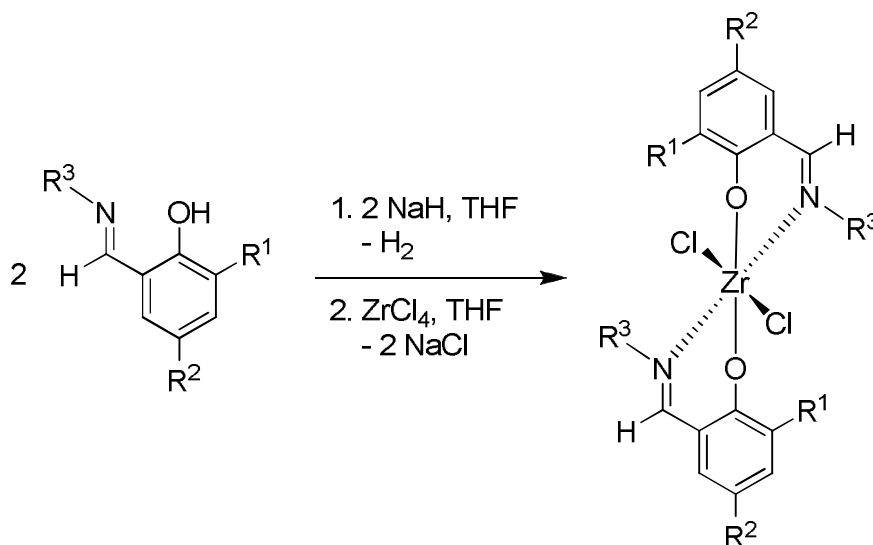


The introduction of iodo substituents could be carried out in three different ways:

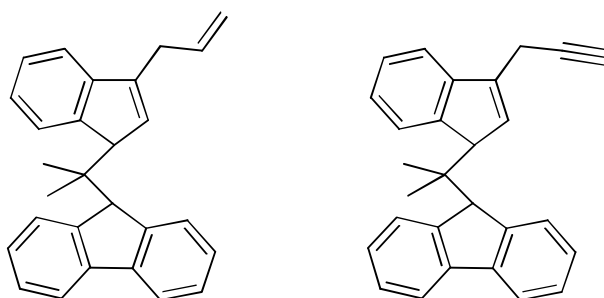
1. Iodation of the aldehyd component before the condensation with amines.
2. Iodation of the aldehyd component after the condensation with amines. Here no aromatic amines could be used.
3. Iodation via condensation with iodo substituted amines.

The iodo substituted compounds were used in Heck and Sonogashira coupling reactions.

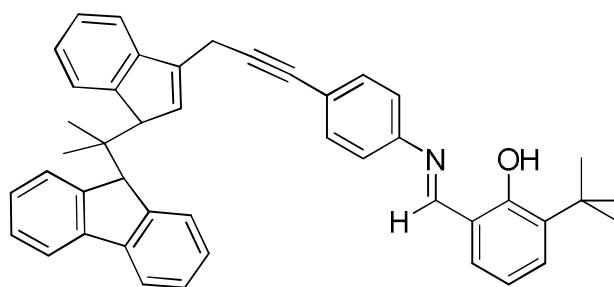
Deprotonation of the hydroxy function of phenoxyimine compounds and reaction with zirconium tetrachloride gave mononuclear bis(phenoxyimine) zirconium complexes in good yields.



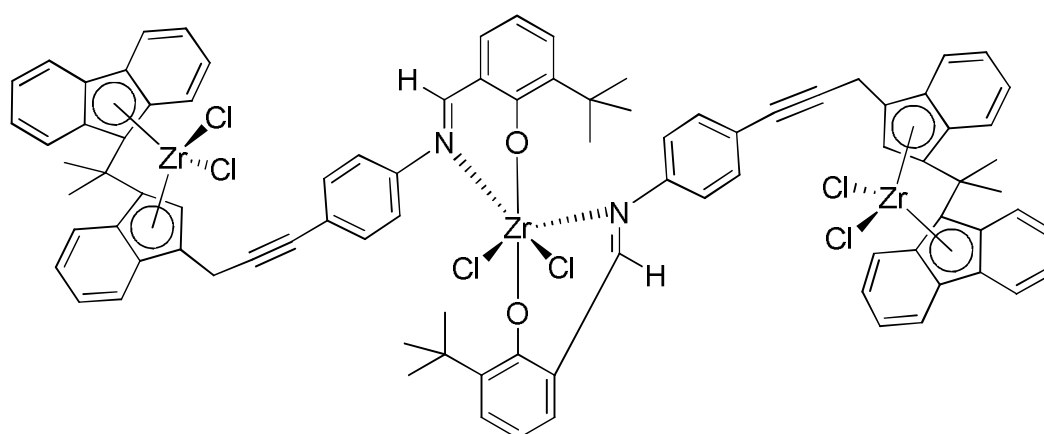
In the Heck coupling reactions ω -alkenyl substituted indenyl or fluorenyl derivatives were used as counterparts to the phenoxyimine compounds. In the Sonogashira coupling reactions ω -alkynyl substituted indenyl or fluorenyl derivatives were needed. These derivatives were prepared by reacting indenyl lithium with allyl bromide respectively propargyl bromide and then with acetone to obtain fulvene derivatives. The following fulvene reaction resulted in C_1 bridged metallocene ligand precursors.



The synthesised compounds were then combined. The attempts for the coupling of the two systems via Heck coupling reactions failed. The Sonogashira coupling reactions of iodo substituted phenoxyimine compounds with ω -alkynyl substituted indenyl or fluorenyl derivatives resulted in combined phenoxyimine metallocene ligand precursors in reasonable yields.

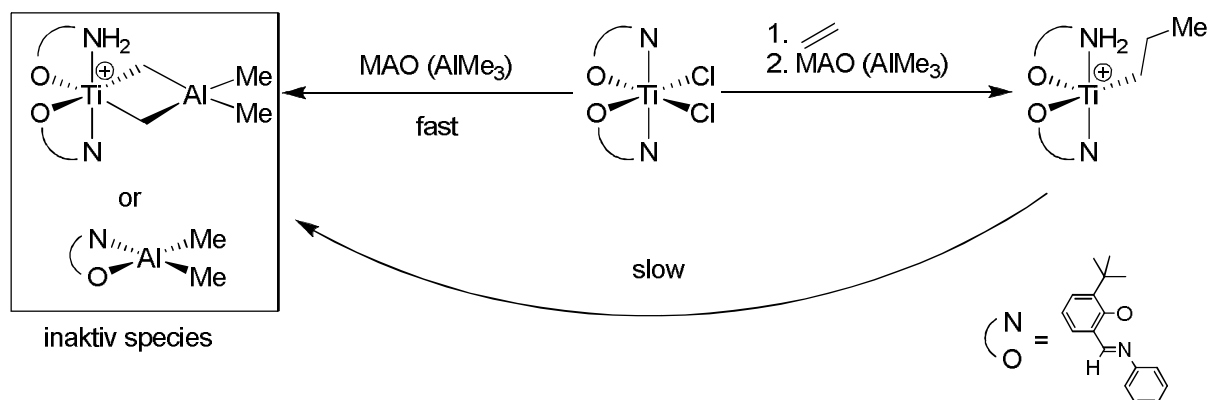


When the obtained coupling products were deprotonated with sodium hydride and subsequently reacted with zirconium tetrachloride, trinuclear complexes were obtained, wherein zirconium as the metal centre is bonded in two different coordination spheres. The metallocene moieties show a tetrahedral coordination, a distorted octahedral coordination is found for the central phenoxyimine moiety.



Both the phenoxyimine complexes and the trinuclear complexes were successfully tested in homogeneous ethylene polymerisation. The polymers produced with trinuclear complexes showed multimodal molecular weight distributions.

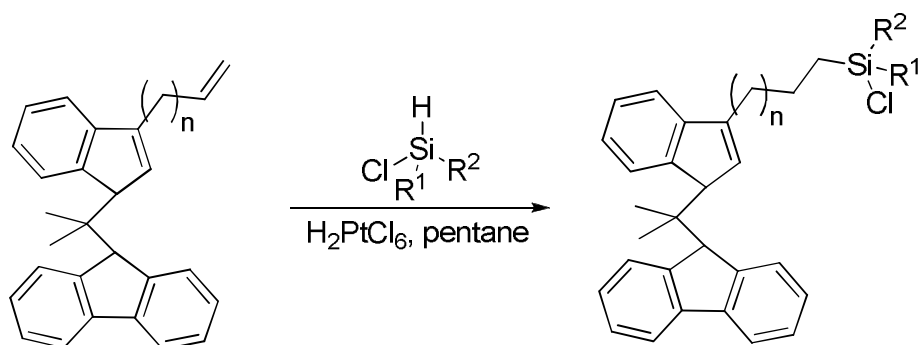
However, there were limitations in the homogeneous polymerisation reactions. The complexes had to be activated in an ethylene atmosphere, otherwise a deactivation occurred by ligand transfer to the aluminium centre of the cocatalyst.



Furthermore the prepared phenoxyimine complexes were only active at a polymerisation temperature of 40°C and inactive at a polymerisation temperature of 60°C which is favourable for the metallocene part.

To avoid these problems other compounds were tested. Modified imino compounds and their complexes were prepared and tested for homogeneous ethylene polymerization but without success.

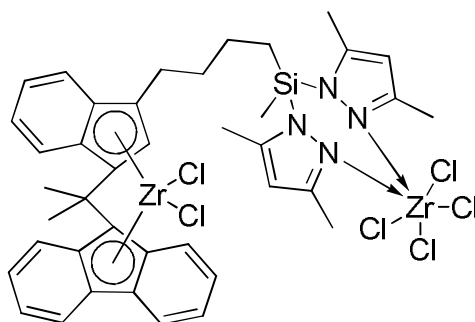
Furthermore hydrosilylation reactions were performed. In hydrosilylation reactions silanes with a Si-H bond are added to double bonds of ω -alkenyl substituted compounds. Solid hexachloro platinum acid was used as catalyst. The synthesised ω -alkenyl substituted C¹-bridged metallocene ligand precursors were then reacted with dichloromethylsilane und chlorodimethylsilane.



The silylated compounds were then reacted with primary and secondary amines.

These compounds were then deprotonated with n-butyl lithium. Addition of zirconium tetrachloride gave dinuclear complexes, zirconium coordinated in two different coordination spheres.

The complex was moderately active in homogeneous ethylene polymerisation at 60°C.

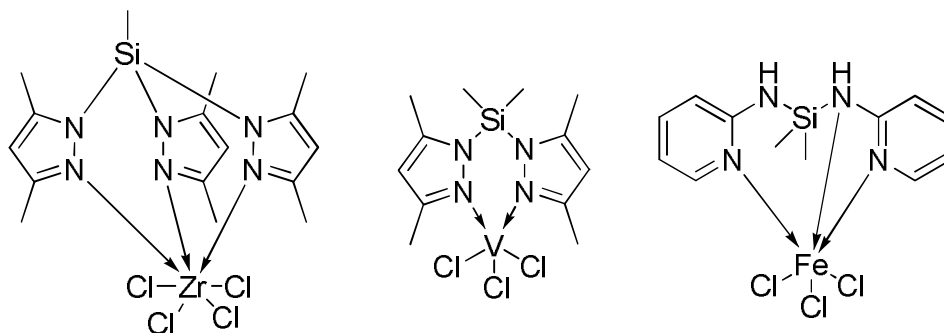


The homogeneous ethylene polymerisation with di- or trinuclear complexes as catalysts can produce polymers with multimodal molecular weight distributions.

The coupling of different complex types succeeded with different coupling reactions. They produce polyethylenes with multimodal molecular weight distributions. However, the time and effort - compared to mono nuclear complexes - is too high and the catalyst activities are too low to be worthwhile to be further investigated.

Another goal was to synthesise mononuclear complexes that exist as diastereomers and can produce different catalysts by activation with MAO.

Similar to the already known bis(benzimidazole) complexes bis and tris(3,5-dimethylpyrazolyl) silane and bis(2-aminopyridine) dimethyl silane complexes were synthesised. Dichloro methyl silane, respectively trichloro silane was reacted with 3,5-dimethylpyrazole and 2-aminopyridine. Subsequent different metal salts and metal salt adducts were added to the resulting compounds and their complexes were obtained.



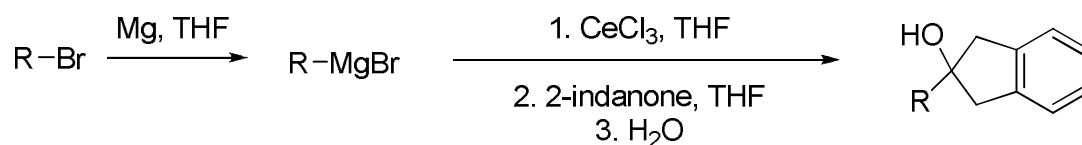
Such systems proved to be very instable and did not give the desired result in homogeneous ethylene polymerisation. Therefore, a better complex stability was necessary.

To achieve this, the deprotonation of tris(3,5-dimethylpyrazolyl) silane compounds with potassium hydride and the follow up reaction with halfsandwich complexes was tested. Unfortunately the deprotonation resulted in the decomposition of the compounds.

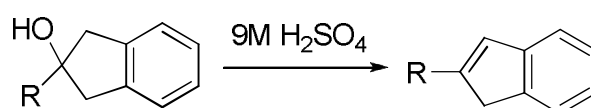
Besides the synthesis of new types of catalysts that can give the polymers new properties like broad molecular weight distributions, it is also possible to modify the properties of polymers with the introduction of a comonomer to the ethylene polymerisation. The comonomer can be an α -olefin, like 1-hexene. Bis(indenyl) zirconium complexes with substituents or bridges are particularly suitable for this ethylene/1-hexene copolymerisation.

Hence, the last part of this thesis had the goal to simplify the synthesis routes of in position 2 substituted or bridged indenyl compounds. Furthermore, the properties of polyethylenes from homogeneous ethylene polymerisations and from ethylene/1-hexene copolymerisations should be compared.

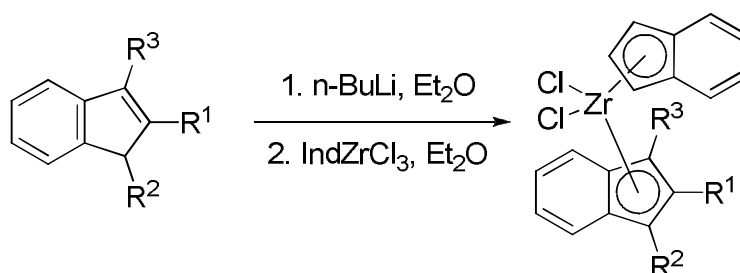
First experiments for the improvement of the synthesis routes were performed. The best way to synthesise 2-substituted indenyl compounds was a modified Grignard reaction, where the Grignard compound was treated with cerium trichloride before reacting with 2-indanone. This minimized the typical side reactions.



The following elimination of the hydroxy groups was also improved. The alcohols that resulted from the Grignard reaction were treated with 9M sulphuric acid instead of para-toluenesulfonic acid in toluene. The reaction time was reduced from two hours to thirty minutes and the yield was improved.



Since the 2-substituted indenyl compounds and their complexes are well known, a second and third substituent in positions 1 and 2 was introduced. For this purpose the 2-substituted indenyl derivative was deprotonated with n-butyl lithium and treated with an alkyl halide (e.g. allyl bromide or methyl iodide). Depending on the reaction time 1,2-di- respectively 1,2,3-trisubstituted indenyl compounds were obtained. These indenyl compounds were again deprotonated with n-butyl lithium and reacted with indenyl zirconium trichloride to give unsymmetrical bis(indenyl) zirconium complexes.



The complexes showed good activities both in the homogeneous ethylene polymerisation and the homogeneous ethylene/1-hexene copolymerisation. The copolymers containing 12.5 - 33.3 mol% 1-hexene varied considerably in their properties compared to the polyethylenes obtained from homopolymerisation. They had in general lower melting points and their crystallinity α was lower. This means

that all copolymers contained more amorphous shares than the polyethylenes from homopolymerisation. The copolymers can be processed better.

Literaturverzeichnis

- [1] R. B. Seymour, T. H. Cheng, *History of Polyolefins*, **1986**, D. Riedel Publ. Co., Dordrecht.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545.
- [3] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 424.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, DE 976326, **1953**.
- [5] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- [6] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 143.
- [7] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708.
- [8] J. P. Hogan, R. L. Banks, BE 530617, **1955**.
- [9] J. P. Hogan, R. L. Banks, US 2825721, **1958**.
- [10] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2975.
- [12] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 396.
- [13] A. R. Barron, C. J. Harlan, M. R. Mason, *Organometallics*, **1994**, 13, 2957.
- [14] A. R. Barron, M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4971.
- [15] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6465.
- [16] E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 361.
- [17] B. Peifer, Dissertation, Universität Bayreuth, **1995**.
- [18] E. H. Licht, Dissertation, Universität Bayreuth, **1998**.
- [19] M. Jung, H. G. Alt, M. B. Welch, US 5886202, **1999**.
- [20] B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 553, 205.
- [21] A. Köppl, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 165, 23.
- [22] M. Dankova, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3815.
- [23] S. E. Reybuck, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2342.
- [24] C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, T. Dall'Occo, *Organometallics*, **2001**, 20, 3436.
- [25] R. Santi, G. Borsotti, A. Proto, L. Gila, K. Bujadoux, EP 752428, **1997**.

- [26] W. Wang, Z.-q. Fan, L.-x. Feng, C.-h. Li, *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 83.
- [27] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143.
- [28] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
- [29] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stroemberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.
- [30] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1998**, 849.
- [31] E. C. Alyea, P. H. Merrell, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1974**, *4*, 535.
- [32] T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, EP 874005, **1998**.
- [33] S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today*, **2001**, *66*, 63.
- [34] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6847.
- [35] S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **1999**, 1065.
- [36] N. Matsukawa, EP 1013674, **2000**.
- [37] M. Mitani, Y. Yoshida, J. Mohri, K. Tsuru, S. Ishii, S. Kojoh, T. Matsugi, J. Saito, N. Matsukawa, S. Matsui, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, WO 2001055231, **2001**.
- [38] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 477.
- [39] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *169*, 79.
- [40] C. Görl, Dissertation, Universität Bayreuth, **2006**.
- [41] H. G. Alt, R. Ernst, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 1.
- [42] H. G. Alt, R. Ernst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *195*, 11.
- [43] M. Deppner, R. Burger, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1194.
- [44] L. Pronko, WO 2004067586, **2004**.
- [45] H. A. Elagab, Dissertation, Universität Bayreuth, **2008**.
- [46] A. Albinati, C. Arz, P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *335*, 379.

- [47] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 600.
- [48] T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsusui, EP 0874005, **1998**.
- [49] S.-I. Ishii, M. Mitani, J. Saito, S. Matsuura, S.-I. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **2002**, 740.
- [50] C. K. A. Gregson, I. J. Blackmore, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, A. J. P. White, *Dalton Trans.*, **2006**, 3134.
- [51] M. Jung, Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [52] J. Quéré, E. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 4087.
- [53] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1849.
- [54] G. Kresze, S. Rau, H. Sabelus, H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1961**, 648, 57.
- [55] A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 435, 299.
- [56] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck, DE 3907965, **1991**.
- [57] S. J. Palackal, Dissertation, Universität Bayreuth, **1991**.
- [58] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen*, **1998**, 172, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart.
- [59] S. H. Lee, Y. J. Cho, J. W. Bae, C. M. Yoon, *Synth. Commun.*, **2000**, 30, 1003.
- [60] K. Sonogashira, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, **2002**, 1, 493.
- [61] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, **2001**, 1330, Oxford University Press, New York.
- [62] Y. Tohi, T. Nakano, H. Makio, S. Matsui, T. Fujita, T. Yamaguchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 1179.
- [63] H. Makio, T. Fujita, *Macromol. Symp.*, **2004**, 213, 221.
- [64] S. Gottfried, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, **1999**.
- [65] D. Degenkolb, Zulassungsarbeit, Universität Bayreuth, **2002**.
- [66] D. Dowerah, L. J. Radonovich, N. F. Woolsey, *Organometallics*, **1990**, 9, 614.
- [67] A. Reb, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.
- [68] H. G. Alt, A. Weis, A. Reb, R. Ernst, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 253.
- [69] H. G. Alt, R. Ernst, I. Bohmer, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 191, 177.
- [70] R. Ernst, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.

-
- [71] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, 17, 407.
- [72] E. E. Pullen, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 194.
- [73] G. G. Hlatky, WO 00/59914, **2000**.
- [74] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 135.
- [75] C. Schmid, Dissertation, Universität Bayreuth, **1996**.
- [76] G. G. Hlatky, US 6391988, **2002**.
- [77] F. Armbruster, I. Fernández, F. Breher, *Dalton Trans.*, **2009**, 29, 5612.
- [78] W. W. Ellis, T. K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Organometallics*, **1993**, 12, 4391.
- [79] H. J. Arts, M. Kranenburg, R. H. A. M. Meijers, E. G. Ijpeij, G. J. M. Gruter, F. H. Beijer, EP 1059300, **2000**.
- [80] E. G. Ijpeij, F. H. Beijer, H. J. Arts, C. Newton, J. G. de Vries, G.-J. M. Gruter, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 169.
- [81] E. G. Ijpeij, G.-J. M. Gruter, *Synthesis*, **2006**, 1408.
- [82] T. Egawa, Y. Minami, EP 1270615, **2003**.
- [83] N. Yabunouchi, K. Yokota, M. Watanabe, T. Okamoto, DE 69434894, **2007**.
- [84] L. Resconi, WO 2000029415, **2000**.
- [85] M. F. Lappert, T. R. Martin, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1959.
- [86] R. L. Halterman, D. R. Fahey, E. F. Bailly, D. W. Dockter, O. Stenzel, J. L. Shipman, M. A. Khan, S. Dechert, H. Schumann, *Organometallics*, **2000**, 19, 5464.
- [87] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Org. Synth.*, **1988**, 6, 407.
- [88] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Org. Synth.*, **1978**, 58, 127.
- [89] R. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, **1996**.
- [90] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, **1999**, 20 ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- [91] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4392.
- [92] N. Takeda, T. Imamoto, *Org. Synth.*, **2004**, 10, 200.

-
- [93] N. Takeda, T. Imamoto, *Org. Synth.*, **1999**, 76, 228.
- [94] A. Martinez, M. Fernandez, J. C. Estévez, R. J. Estévez, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1353.
- [95] R. Schmidt, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 621, 304.
- [96] H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Mühle, R. L. Halterman, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579, 356.
- [97] E. t. Hsieh, J. C. Randall, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1402.
- [98] C. J. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes, *Macromolecules*, **1976**, 10, 536.
- [99] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Macromol. Chem.*, **1991**, 188, 177.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner habe ich nicht versucht, an einer anderen Hochschule eine Dissertation mit oder ohne Erfolg einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, 23.3.2010

Andrea Rimkus