

Technische Universität München

Fakultät für Chemie
WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Monomeraselektive Metallocenkatalysatoren
zur Herstellung neuer Co- und
Terpolymerarchitekturen

Manuel Winkenstette

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des
akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-O. Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. B. Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 02. Juli 2012 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die
Fakultät für Chemie am 16. Oktober 2012 angenommen.

Meiner Freundin Stefanie
und meiner Familie gewidmet.

Der Geist ist nicht wie ein Gefäß,
das gefüllt werden soll,
sondern wie Holz,
das lediglich entzündet werden will.

(Plutarch, Moralia I, Über das Zuhören, Kapitel 18)

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis	I
II.	Danksagung.....	V
III.	Allgemeine Definitionen.....	VII
IV.	Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen	XVII
V.	Die Polymerisation von Olefinen	1
1.	Kunststoffe als Werkstoffe des 20. Jahrhunderts	1
2.	Eine kurze Geschichte der katalysierten Polymerisation von α -Olefinen .	3
VI.	Einführung und Zielsetzung	11
VII.	Metallocenkatalysatoren	13
3.	Definition	13
3.1.	Methoden zur Synthese von Metallocendichloriden	13
3.2.	Aktivierung der Katalysatorvorstufe.....	15
3.3.	Mechanismus des Kettenwachstums	20
3.4.	Kettenabbruchreaktionen	22
3.5.	Faktoren zur Beeinflussung der Polymermikrostruktur	23
4.	Etheninduzierte Co- und Terpolymerisationen	39
4.1.	Idee und Kenntnisstand	39
4.2.	Ergebnisse und Diskussion	43
4.2.1.	Synthese der Liganden	43
4.2.2.	Darstellung der Metallocendichloridkomplexe	49
4.2.3.	Charakterisierung der Diastereomere	52
4.2.4.	Strukturelle Eigenschaften der Metallocendichloride.....	56
4.2.5.	Polymerisationsexperimente	61
4.2.6.	NMR-spektriskopische Untersuchung der Copolymermikrostruktur	76
4.2.7.	Co- und Terpolymerisationen von Ethen mit höheren α - Olefinen sowie polaren Monomeren	80
4.2.8.	Mechanistische Besonderheiten bei der ethengesteuerten Copolymerisation	82
4.2.9.	Synthese polycyclischer Inden- und Metallocenderivate....	85

VIII. Zusammenfassung und Ausblick	91
IX. Summary and Outlook	97
X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation	103
5. Hauptgruppenelemente in der Katalyse.....	104
6. Siliciumorganische Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren	109
6.1. Idee und Hintergrund	109
6.2. Allgemeine Eigenschaften elektrophiler siliciumorganischer Verbindungen	110
6.3. Die Elektrophilie hypervalenten Siliciums	113
6.4. Elektrophile siliciumorganische Verbindungen	116
6.4.1. Siliconiumionen.....	116
6.4.2. Silyliumionen	117
6.4.3. Silylene.....	118
6.4.4. Silyliumylidenkationen	119
6.4.5. Anionische Silanaddukte	121
7. Siliciumorganyle als Polymerisationskatalysatoren	122
7.1. Kenntnisstand	122
7.2. Ergebnisse	124
7.2.1. Silylene.....	126
7.2.2. Auf Salen- und Salophenverbindungen basierende Katalysatoren	127
7.2.3. Triethylsilylium	130
7.2.4. Aminosilane.....	131
7.2.5. Komplexe vom BROOKHART-Typ.....	132
7.2.6. Oxazolinliganden	133
7.2.7. Pyridin- und Imidazolderivate	134
7.2.8. Anionische Siliciumorganyle.....	135
XI. Zusammenfassung und Ausblick	139
XII. Summary and Outlook	145

XIII. Experimentalteil.....	151
8. Generelle Arbeitstechniken.....	151
9. Ausgangsverbindungen.....	151
10. Spektroskopische und analytische Methoden	152
11. Charakterisierung der Polymere	154
12. Polymerisationsexperimente mit Metallocenkatalysatoren.....	155
13. Experimentalteil Metallocene	158
13.1. Ligandensynthese	158
13.2. Komplexsynthese	165
13.3. Polycyclische Kohlenwasserstoffe	175
14. Experimentalteil Siliciumorganyle.....	180
14.1. Salen- und Salophenkomplexe.....	180
14.2. Synthese der Aminosilane	182
14.3. Synthese der Siliciumorganylkomplexe vom BROOKHART-Typ.....	185
14.4. Synthese auf Oxazolin basierender Siliciumorganyle.....	186
14.5. Synthese der Siliconiumkomplexe	187
14.6. Polymerisationsreaktionen mit den vorgestellten Siliciumorganylen.....	188
XIV. Literaturverzeichnis.....	193
XV. Kristallographischer Anhang.....	203

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung**
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

II. Danksagung

Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Rieger danke ich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis an der Universität Ulm sowie an der Technischen Universität München zu forschen. Die Themenstellung war immer äußerst abwechslungsreich und wurde durch viele anregende Diskussionen gestützt. Dank gebührt auch Dr. Carsten Troll, der mir jederzeit sowohl in technischen, als auch fachlichen Fragen eine große Hilfe war.

Bei allen Mitgliedern des Instituts Anorganische Chemie II der Universität Ulm und des WACKER-Lehrstuhles für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hier die Hilfestellung von Alexander Schöbel, Amir Doroodian, Uwe Seemann, Stephan Salzinger und Joachim Dengler die mir ihre kompetente Art und konstruktive Kritik stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Mein Dank gilt auch meinen Kollegen Julia Müller, Sandra Hochwarter, Martin Schneider und Christian Bruckmeyer, mit denen ich gerne mein Labor geteilt habe.

Aleksandra Jonovic, Sabine Martinetz-Große, Katja Rodewald, Annette Bauer und Sabine Saul-Hubrich danke ich für die gute Organisation des Lehrstuhls, sowie für die vielen Aufgaben, welche sie während der letzten Jahre für mich übernommen haben. Mein Dank gilt auch Dr. Eberhardt Herdtweck für die Röntgenstrukturanalyse, der Elementaranalytik des anorganisch-chemischen Instituts sowie den Werkstätten des Fachbereichs Chemie der TUM. Prof. Dr. Makku Leskelä und Prof. Dr. Timo Repo danke ich für die Möglichkeit während meines Aufenthalts in ihrem Arbeitskreis an der Universität Helsinki auch die finnische Kultur etwas näher kennen zu lernen.

Mein Dank gilt natürlich auch meiner Familie, welche immer an mich geglaubt hat und mich auch bei meinen zahlreichen Umzügen während der letzten Jahre geholfen haben. Meiner Freundin Stefanie danke ich für ihre Liebe und dafür, dass sie mich auch in schwierigen Zeiten unterstützt hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen**
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

III. Allgemeine Definitionen

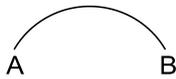
1. Verzeichnis der Abkürzungen

A ⁻	Anion
ACN	Acrylnitril
äq.	äquatorial
Alk	Alkyl-
All	Allyl-
Ar	Aryl (als organischer Rest, nicht zu verwechseln mit dem Elementsymbol Ar für Argon)
Ar-F ₄ / Ar-F ₅	vier bzw. fünf Fluorsubstituenten an Arylgruppe
ax.	axial
B.O.	Bindungsordnung
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl-
BuH	Butan
Bz	Benzyl-
c	Konzentration
C ₂	Ethen
C ₃	Propen
ca.	circa
CGA	Coordination Gap Aperture Angle
CGAO	Coordination Gap Aperture Obliquity Angle
CGK	Constrained-Geometry-Katalysator
CHN	Elementaranalyse
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp [#]	1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl-
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-
Cp'	Cyclopentadienyl-Derivat
^{cy} Bu	Cyclobutyl-
^{cy} Hex	Cyclohexyl-
^{cy} Pr	Cyclopropyl-
^{cy} Pen	Cyclopentyl-
DCM	Dichlormethan
DM	Durchflussmesser
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DR	Druckregler

DSC	registrierende Differentialkalometrie
DSM N.V.	DE STAATS MIJNEN naamloze vennootschap
<i>E</i>	Element
E	Elektrophil
ee	Enantionmerenüberschuss (enantiomeric excess)
EI/MS	Electron impact mass spectrometry (Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie)
eq.	Äquivalent
Et	Ethyl-
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl-
FG	funktionelle Gruppe
g	Gramm
GR	Gasreinigung
GV	Gasversorgung
h	Stunde
H ²	Proton in 2-Position eines Indenylderivats
H ³	Proton in 3-Position eines Indenylderivats
Hz	Hertz
<i>i</i> Bu	Isobutyl-
ICI	Imperial Chemical Industries
<i>i</i> Pr	Isopropyl-
IR	Infrarotspektroskopie
	wobei: br = breit
	m = mittel
	s = stark
	w = schwach
	ν = Wellenzahl
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
kcal	Kilokalorie
kg	Kilogramm
k _{osz.}	Geschwindigkeitskonstante der Oszillation
L	Liter
<i>L</i>	Ligand
LA	LEWIS-Säure
LB	LEWIS-Base
LM	Lösungsmittel

LM- d_x	Deuteriertes Lösungsmittel mit x = Zahl der Deuteriumatome im Molekül
Lut	2,6-Lutidin
M	Metall
M	molar (mol/L)
m	meso
m	Masse
M(IV)	Metall der Gruppe 4 des PSE
M/S-Flow	Master-Slave-Durchflusssteuerung
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
MAC	Methacrylsäurechlorid
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-
MeLi	Methylithium
Mes	Mesityl-
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
MMA	Methylmethacrylat
MMAO	modifiziertes Methylaluminoxan
mmol	Millimol
Mo- K_α	Strahlungsquelle bei Röntgenstrahlung
M_n	mittleres Molekulargewicht – Zahlenmittel
M_w	Mittleres Molekulargewicht - Gewichtsmittel
n	Stoffmenge
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
n BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernresonanzspektroskopie wobei br = breit d = Dublett J = skalare Kopplungskonstante m = Multiplett s = Singulett t = Triplett δ = chemische Verschiebung
Np	Neopentyl-
OAc	Acetoxy-Gruppe, $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-R}$
Oct	Octyl-

P	wachsende Polymerkette
p	Druck
P	Phosphanligand
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethen
PE-HD	High Density Polyethen
PE-LD	Low Density Polyethen
PE-LLD	Linear Low Density Polyethen
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl-
PP	Polypropen
ppm	parts per million
PPN ⁺	μ -Nitrido- <i>bis</i> (triphenylphosphan)-Kation
PS	Polystyrol
PSE	Periodensystem der Elemente
PS-E	aufgeschäumtes Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
<i>r, rac</i>	racemisch
R, R', usw.	Organische Reste
RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
RV	Rückschlagventil
S,S; R,R; R,S	Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Moleküls nach der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention
SCK	Single-Component-Katalysator
SET	Single Electron Transfer
^t BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
T _G	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
^{Bz} Thio	Benzylthiophenyl-
TIBA	Triisobutylaluminium
T _m	Schmelzpunkt
VE	Valenzelektron
vgl.	vergleiche
WCA	schwach koordinierendes Anion (weakly coordinating anion)
X	Halogenid

x, y, n	beliebige ganze Zahl (in Polymerstrukturen)
z. B.	zum Beispiel
δ^+, δ^-	positive/negative Partialladung
η^x	Haptizität x eines Liganden
λ	Wellenlänge
μmol	Mikromol
	Zwei Atome A und B, die über einen organischen Rest miteinander verbunden sind
\square	freie Koordinationsstelle
$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$	Zweifach diethylether-stabilisiertes Proton
$^\circ$	Grad
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius
1-Naph	1-Naphthyl-
3z-4e	3-Zentren-4-Elektronen-Bindung
P4M1P	Poly-4-Methylpent-1-en
Å	Ångström

2. Verzeichnis verwendeten der Trivialnamen

[X]Helicen	aromatische Verbindungen, die formal aus Phenanthren durch winkelförmige <i>ortho</i> -Anellierung entstehen; die Zahl [X] gibt die Anzahl der anelierten Benzolringe an
Active-site	Aktives Zentrum des Katalysators
Aktivität	Gleichbedeutend mit Produktivität; Masse an Polymer, die ein Katalysator pro Mol Katalysator und Stunde produziert
Allyl-	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$
Ammoniak	NH_3
Aufbaureaktion	Reaktion von Aluminiumalkylen mit Ethen nach ZIEGLER
Brenzkatechin	1,2-Dihydroxybenzol
Benzothiophen	2,3-Benzothiophen
BRINTZINGER-Metallocen	<i>ansa</i> -Indenocen
BROOKHART-Komplex	α -Diimin-Katalysator nach BROOKHART
$\text{Cp}_{\text{centroid}}$	Geometrischer Mittelpunkt eines Cyclopentadienylliganden
Disilen	Verbindung mit Si=Si-Doppelbindung

Disilin	Verbindung mit Si≡Si-Dreifachbindung
EATONS-Reagens	Lösung von Phosphorpentoxid in Methylsulfonsäure
Erdalkalimetalle	Elemente der Gruppe 2 des PSE
Ferrocen	<i>Bis</i> (η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)
Fluoren	2,2'-Methylenbiphenyl
Flusssäure	Fluorwasserstoffsäure
Fulven	5-Methylen-1,3-cyclopentadien
Hafnocen	auf Hafnium basierendes Metallocen
Halbsandwich	Metallkomplex mit einem η^5 -gebundenem Liganden
Hydrazin	Diamid, N ₂ H ₄
Imidazol	1,3-Diaza-2,4-cyclopentadien
Indan	1 <i>H</i> -Benzol-2,3-cyclopenten
Inden	Benzocyclopentadien
Indocen	Metallocen auf Inden-Basis
Lacton	cyclische Ester von Hydroxycarbonsäuren
Lanthanoide	Lanthan und die 14 im PSE auf das Lanthan folgenden Elemente
Mesityl-	1,3,5-Trimethylbenzyl-
Molsieb	Molekularsieb
<i>nido</i> -Cluster	Clusterform nach WADE und MINGOS
Norbornen	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
Oxazolin	2-Oxazolin, 4,5-Dihydrooxazol
<i>o</i> -Xylol	1,2-Dimethylbenzol
Pentele	Elemente der Gruppe 15 des PSE
Perylen	<i>peri</i> -Dinaphthylen
Pyridin	Azabenzol, C ₅ H ₅ N
reflux	Sieden unter Rückfluss
Salen	2,2'-Ethylenebis(nitrilmethyliden)diphenol
Salophen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)-1,2-phenylendiamin
Sandwich-Komplex	Metallkomplex mit zwei η^5 -gebundenen Liganden
Scavenger	Abfangreagens
SCHWARTZ-Reagens	Cp ₂ Zr(H)Cl
Siliconium	[R ₃ Si(LB) _x] ⁺
Silylen	R ₂ Si:
Silylium	[R ₃ Si] ⁺
Silyliumyliden	[R ₂ Si:] ⁺
Single-Site Katalysator	Katalysator mit einer einheitlichen katalytisch aktiven Spezies
Tetrelle	Elemente der Gruppe 14 des PSE

Thionylchlorid	SOCl ₂
Thiophen	Thiofuran, C ₄ H ₄ S
Titanocen	auf Titan basierendes Metallocen
Toluol	Methylbenzol
Tolyl-	-(C ₆ H ₄)CH ₃
Triele	Elemente der Gruppe 13 des PSE
Trityl-(kation)	Triphenylmethyl-(kation)
Tritylborat	[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]
Vinyl-	CH ₂ =CH-R
Zimtsäure	<i>trans</i> -3-Phenylpropensäure
Zirkonocen	auf Zirkonium basierendes Metallocen
1,4-Dioxan	1,4-Dioxacyclohexan

3. Allgemeines zur Nomenklatur

Der Begriff Metallocene steht nach den IUPAC-Regeln 7.43 bzw. D-2.55/59 als Gruppenname für *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)-Metallkomplexe. In der vorliegenden Arbeit wird die weniger eng gefasste, in der Literatur etablierte Verwendung dieser Bezeichnung auf alle Metallkomplexe angewendet, die zwei derivatisierte, η^5 -koordinierte Cyclopentadienyl-Liganden (z. B. auch Indenyl- und Fluorenylsysteme) besitzen. Für die hier verwendeten Indenylsysteme ergibt sich folgende Nomenklatur: Die Nummerierung Kohlenstoffatome des Indenylgerüsts erfolgt entsprechend Abbildung 1 und dient der Angabe der Positionen der Substituenten am Indenyl. Die Kohlenstoffatome der Substituenten selbst werden entsprechend der Reihenfolge der Kohlenstoffatome des Indenylgerüsts nummeriert, an die sie gebunden sind.

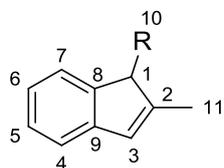


Abbildung 1. Systematik der Nummerierung der Kohlenstoffatome der Indenylliganden.

Zur Vereinfachung der Bezeichnungen werden folgende Abkürzungen für die Liganden und Substituenten verwendet.

Ind = Indenyl-
 Me = Methyl-
 Et = Ethyl-

Ph = Phenyl-
^{cy}Pen = Cyclopentyl-
^{cy}Bu = Cyclobutyl-

ⁱPr = Isopropyl-^{Bz}Thio = Benzylthiophen-^tBu = *tert*-Butyl-

Fc = Ferrocenyl-

^{cy}Hex = Cyclohexyl-

Daraus ergeben sich folgende Abkürzungen:

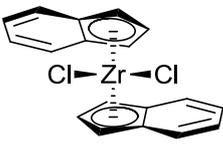
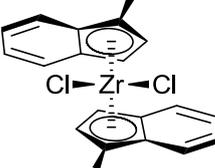
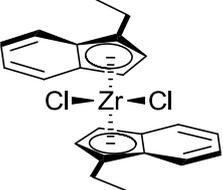
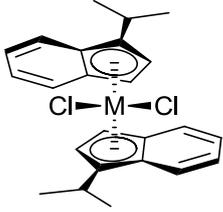
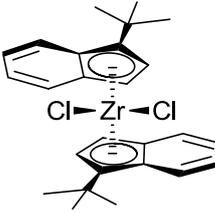
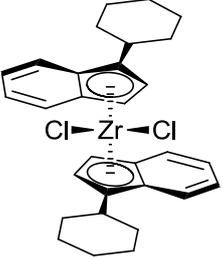
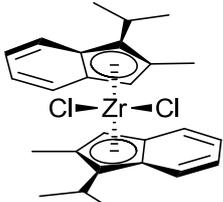
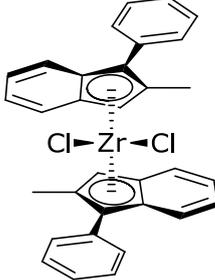
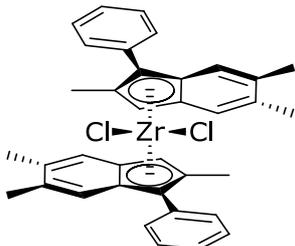
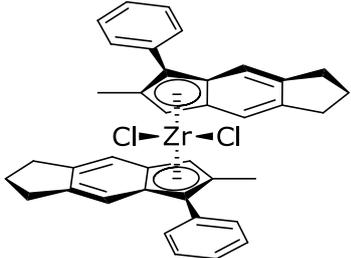
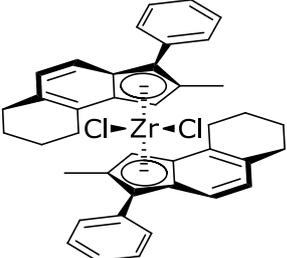
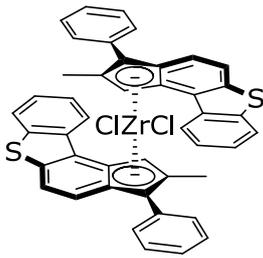
IUPAC-Nomenklatur	Hier verwendete Abkürzung	Nr.
<i>Bis</i> (1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(Ind) ₂ ZrCl ₂	50
<i>Bis</i> (1-methyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	51
<i>Bis</i> (1-ethyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Et-Ind) ₂ ZrCl ₂	52
<i>Bis</i> (1-isopropyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1- ⁱ Pr-Ind) ₂ ZrCl ₂	53-Zr
<i>Bis</i> (1-isopropyl-1-η ⁵ -indenyl)hafniumdichlorid	(1- ⁱ Pr-Ind) ₂ ZrCl ₂	53-Hf
<i>Bis</i> (1- <i>tert</i> -butyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1- ^t Bu-Ind) ₂ ZrCl ₂	54
<i>Bis</i> (1-cyclohexyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1- ^{cy} Hex-Ind) ₂ ZrCl ₂	55
<i>Bis</i> (1-isopropyl-2-methyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1- ⁱ Pr-2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	56
<i>Bis</i> (2-methyl-1-phenyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Ph-2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	57
<i>Bis</i> (1-phenyl-2,5,6-trimethyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Ph-2,5,6-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	58
<i>Bis</i> (5,6- <i>cyclo</i> -penta-2-methyl-1-phenyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Ph-2-Me-5,6- ^{cy} Pen-Ind) ₂ ZrCl ₂	59
<i>Bis</i> (2-methyl-1-phenyl-tetrahydrobenz[e]-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Ph-2-Me-4,5- ^{cy} Bu-Ind) ₂ ZrCl ₂	60
<i>Bis</i> (1-phenyl-2-methyl-benzo[b]indeno[4,5- <i>d</i>]thiophen-1-η ⁵ -yl)zirkoniumdichlorid	(1-Ph-2-Me-4,5-Thio ^{Bz} -Ind) ₂ ZrCl ₂	61
<i>Bis</i> (1-ferrocenyl-2-methyl-1-η ⁵ -indenyl)zirkoniumdichlorid	(1-Fc-2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	62

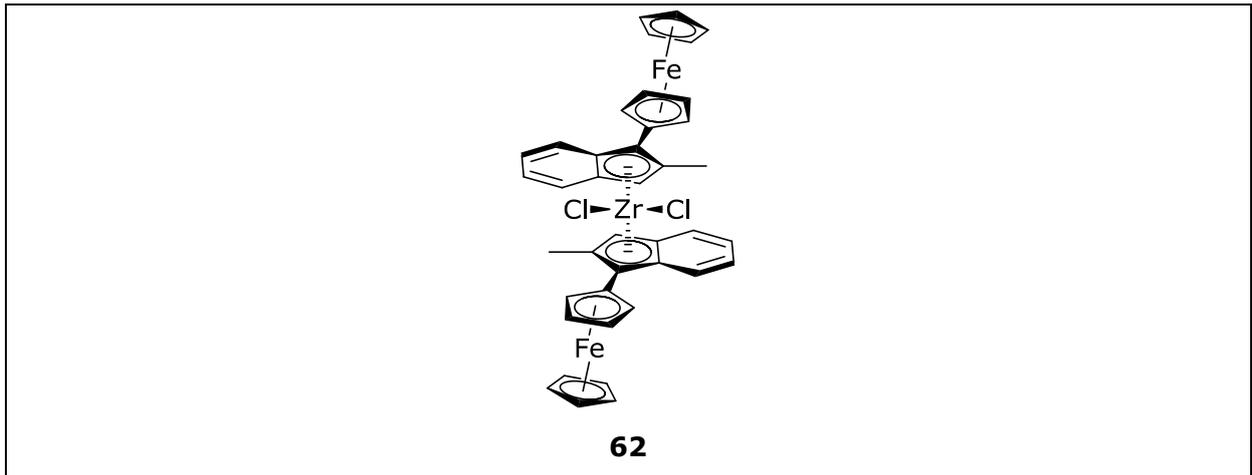
Generell werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die *rac*-Isomere der Metallocene untersucht. Die entsprechenden *meso*-Isomere zeichnen sich in der Regel durch relativ unspezifische Reaktionen während der Polymerisationen aus. Im Regelfall ist daher, falls nichts gegenteiliges beschrieben ist, das jeweilige *rac*-Isomer gemeint.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen**
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen
 - als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen

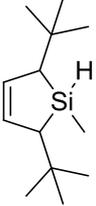
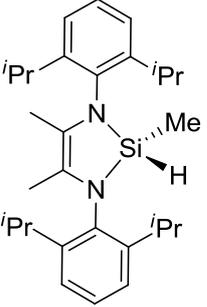
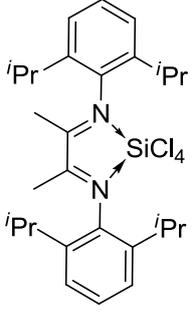
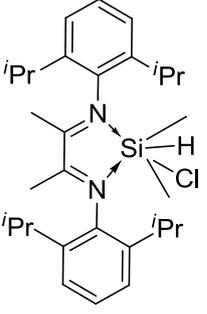
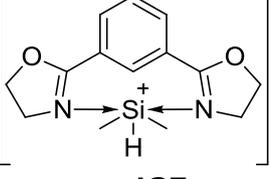
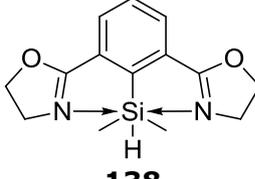
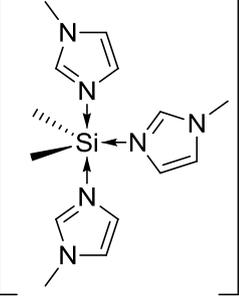
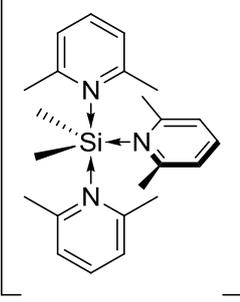
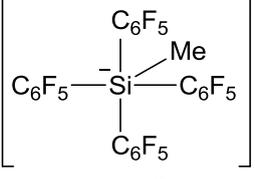
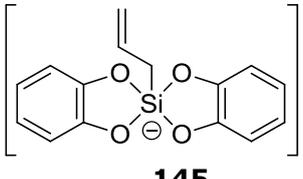
a) Metallocenverbindungen

 <p>50</p>	 <p>51</p>	 <p>52</p>
 <p>53-Zr: M = Zr 53-Hf: M = Hf</p>	 <p>54</p>	 <p>55</p>
 <p>56</p>	 <p>57</p>	 <p>58</p>
 <p>59</p>	 <p>60</p>	 <p>61</p>



b) Siliciumorganische Verbindungen

<p style="text-align: center;">97</p>	<p style="text-align: center;">120</p>
<p style="text-align: center;">124</p>	<p style="text-align: center;">125</p>
<p style="text-align: center;">113</p>	<p style="text-align: center;">128</p>

 <p style="text-align: center;">130</p>	 <p style="text-align: center;">133</p>
 <p style="text-align: center;">134</p>	 <p style="text-align: center;">135</p>
 <p style="text-align: center;">137</p>	 <p style="text-align: center;">138</p>
 <p style="text-align: center;">139</p>	 <p style="text-align: center;">140</p>
 <p style="text-align: center;">142</p>	 <p style="text-align: center;">145</p>

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen**
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

V. Die Polymerisation von Olefinen

1. Kunststoffe als Werkstoffe des 20. Jahrhunderts

„Die neue Entwicklung begann, als ich Ende 1953 zusammen mit HOLZKAMP, BREIL und MARTIN während weniger Tage eines fast dramatischen Geschehens beobachtete, dass man das Gas Äthylen mit bestimmten, äußerst leicht herstellbaren Katalysatoren bei 100, 20, 5 Atmosphären und schließlich sogar bei Normaldruck mit großer Geschwindigkeit zu einem hochmolekularen Kunststoff polymerisieren kann.“ Mit diesen Worten beschrieb KARL ZIEGLER seine bahnbrechende Entdeckung im Rahmen seines Vortrags zur Verleihung des Nobelpreises, den er 1964 zusammen mit GIULIO NATTA erhielt.^[1] ZIEGLERS Entwicklung der metallkatalysierten Polymerisation von Ethen unter Normaldruck (1953),^[2] welche NATTA im darauf folgenden Jahr für die Herstellung stereoregulären Polypropylen (PP) verwendete,^[3] hatte einen unvorhersehbaren Einfluss auf das Weltgeschehen. Kunststoffe haben durch ihre stete Weiterentwicklung Verwendung in immer neuen Lebensbereichen gefunden und sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Seit den 1950er Jahren ist die weltweite Kunststoffproduktion jährlich um rund 9 % gestiegen (Abbildung 2).^[4] Und auch wenn es im Jahr 2010 aufgrund der Weltwirtschaftskrise einen leichten Einbruch gab, ist nicht mit einem raschen Wechsel dieses Trends zu rechnen.

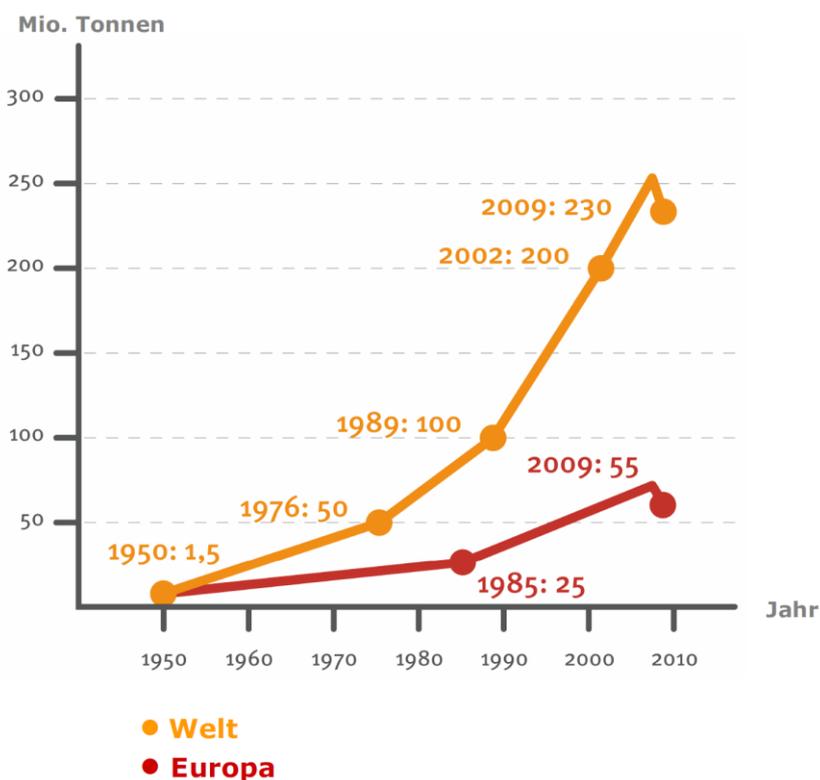


Abbildung 2. Entwicklung der weltweiten Kunststoffproduktion der vergangenen 60 Jahre.^[5]

Ausschlaggebend hierfür ist die stetige Entwicklung innovativer Kunststoffe, die für immer neue Anwendungsbereiche zur Verfügung stehen.^[6] So werden Polymere heute nicht mehr nur als Verpackungsmaterialien eingesetzt, sondern finden immer öfter auch Anwendung als Hochleistungswerkstoffe z. B. in der Automobilindustrie, der Medizin oder in elektronischen Bauelementen. Obwohl es rund 20 verschiedene Polymerarten auf dem Markt gibt, wird dieser von den sogenannten "Big Five" (PE, PP, PVC, PS, PET) dominiert, welche zusammen einen Marktanteil von rund 75% in Europa besitzen (Abbildung 3). Allein die Gebrauchspolymere PE-LD, PE-LLD, PE-HD und PP haben einen stetig wachsenden Marktanteil von derzeit fast 50%.

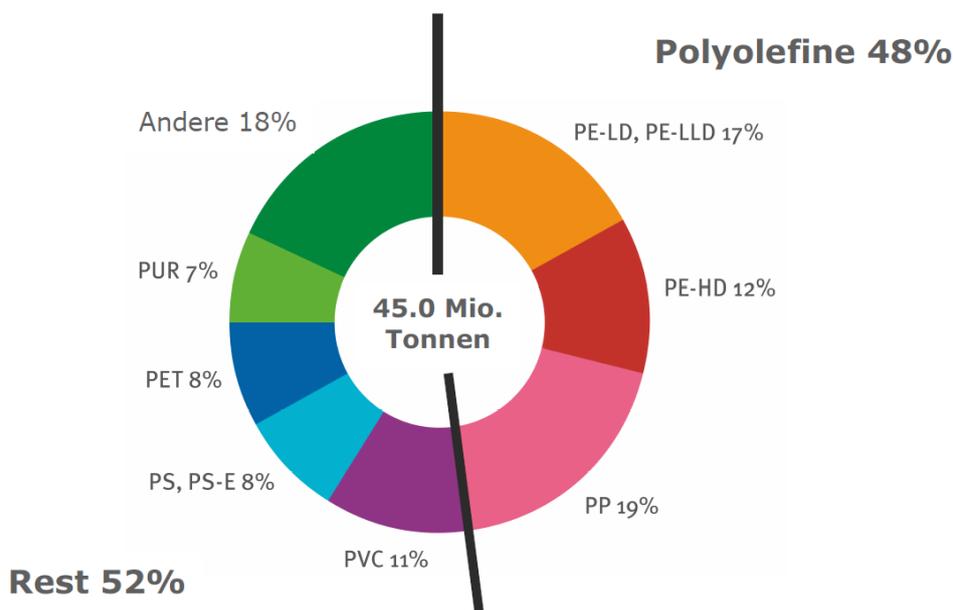


Abbildung 3. Marktanteil der Polyolefine am gesamten europäischen Kunststoffmarkt im Jahr 2009; PE-LD: Low Density Polyethen, PE-LLD: Linear Low Density Polyethen, PE-HD: High Density Polyethen, PP: Polypropen, PVC: Polyvinylchlorid, PS: Polystyrol, PS-E: expandiertes Polystyrol, PET: Polyethylenterephthalat, PUR: Polyurethan.^[4]

Aufgrund des gewaltigen Produktionsvolumens an PP und PE haben schon kleine Verbesserungen des katalytischen Prozesses einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der industriellen Herstellung. Zudem können die Eigenschaften der Polymere durch neue Katalysatoren dahingehend gesteuert werden, dass kostengünstige α -Olefine als Edukte zur Produktion von Polymeren dienen, die in ihrem Eigenschaftsprofil dem teureren Spezialkunststoffe ähneln und diese so ersetzen können. So decken beispielsweise die simplen Monomere Ethen und Propen abhängig vom benutzten Katalysatorsystem ein breites Spektrum an Eigenschaften ab (vgl. PE-HD, PE-LD, PE-LLD, elastisches PP, Copolymere). Daher wird die Katalysatorforschung auf diesem Gebiet sowohl im universitären als auch im industriellen Bereich zukünftig intensiv weitergeführt werden.

2. Eine kurze Geschichte der katalysierten Polymerisation von α -Olefinen

Obwohl bereits im 19. Jahrhundert erste Versuche unternommen wurden Propen zu polymerisieren,^[7, 8] blieb die industrielle Herstellung hochmolekularer Polyolefine schwierig. So konnte bis in die 1950er Jahre Polyethen nur unter drastischen Reaktionsbedingungen von 1000 – 2000 bar Ethendruck und Reaktionstemperaturen von 200 °C hergestellt werden.^[2] Die Entdeckung der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren jedoch setzte eine rasante Entwicklung in Gang, die bis heute anhält. So wurden ausgehend von den heterogenen ZIEGLER-NATTA-Systemen zunächst immer aktivere heterogene, aber auch homogene Katalysatoren, wie die Metallocene, eingesetzt. Parallel dazu entwickelte man Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen, da diese deutlich toleranter gegenüber funktionellen Gruppen im Monomer oder Lösungsmittel sind (Abbildung 4). Diese Toleranz kann aber auch durch sterisch besser geschützte Katalysatoren erreicht werden.^[9]

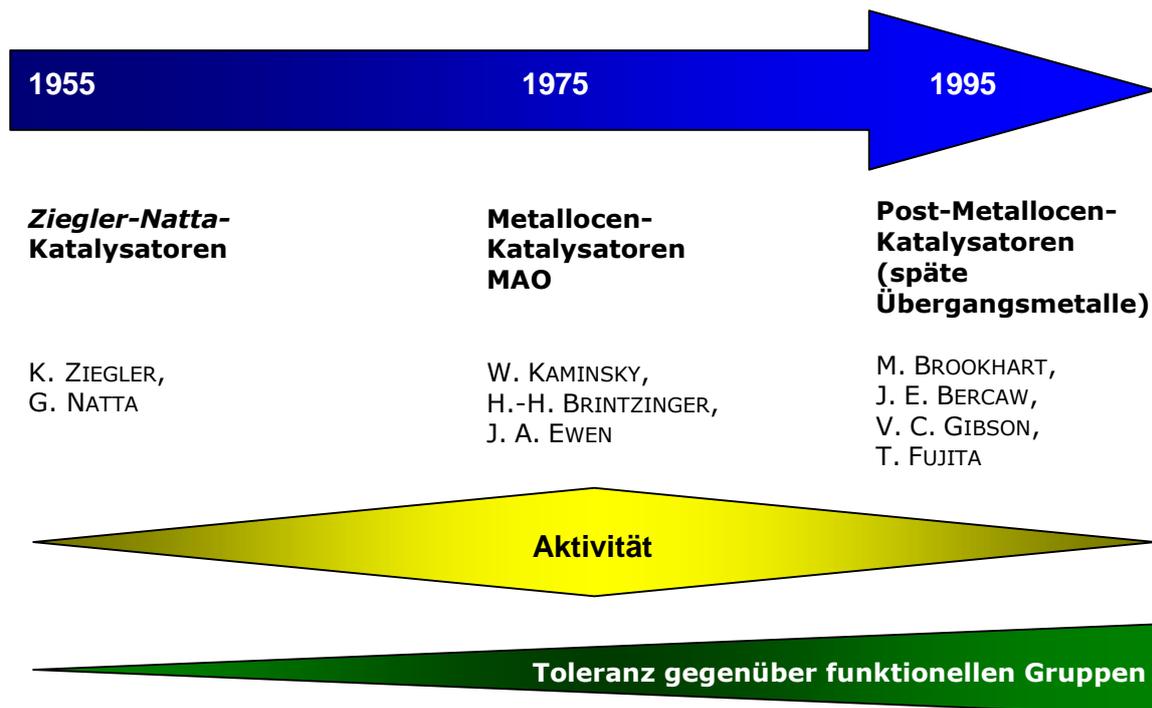


Abbildung 4. Chronologische Entwicklung verschiedener Katalysatorklassen zur Olefinpolymerisation.^[10]

2.1. Heterogene Olefinpolymerisationskatalysatoren

Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen, die das sogenannte ICI-Verfahren der 1950er Jahre benötigte, wurde dieses schon wenige Jahre nach dessen Entwicklung durch das „MÜHLHEIMER NORMALDRUCK VERFAHRENS“ weitgehend verdrängt.^[11]

Dieses von ZIEGLER entwickelte Verfahren beruhte auf einem Mischkatalysator aus TiCl_4 und Aluminiumalkylen. Durch Aufbringen des Titankatalysators auf ein Magnesiumchloridträgermaterial und teilweise durch Zugabe von externen Donoren konnte eine deutliche Steigerung der Aktivität und Stereoselektivität erreicht werden. Mit der heute aktuellen, vierten Generation der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren kann eine Aktivität von bis zu $150 \text{ kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}$ und eine Isotaktizität von mehr als 98 % erreicht werden.^[12, 13] Etwa zeitgleich zu den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren wurden auch die auf Chrom basierenden sogenannten PHILIPPS-Katalysatoren entwickelt.^[14, 15] Während diese auch weiterhin von industrieller Bedeutung sind und auch in der universitären Forschung immer noch auf großes Interesse stoßen,^[16] haben die von STANDARD OIL entwickelten auf Molybdän basierenden Katalysatoren ihre Bedeutung praktisch verloren.^[17]

Die industrielle katalytische Polymerisation von α -Olefinen wird immer noch von heterogenen Katalysatorsystemen, insbesondere von den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren dominiert. Dies erklärt sich vor allem durch die verhältnismäßig geringen Herstellungskosten der Katalysatoren und durch die ausgereifte Prozesstechnik. Diese muss für die Metallocen- oder Postmetallocenkatalysatoren jedoch erst entwickelt werden.

2.2. Homogene Polymerisationskatalysatoren

Obwohl die ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsysteme seit bereits mehr als 50 Jahren Gegenstand intensiver Forschung sind, sind direkte Untersuchungen des Reaktionsmechanismus, welcher der Polymerisation zugrunde liegt, immer noch schwierig.^[18] Dies liegt vor allem am heterogenen Charakter dieser Katalysatoren. Homogene Katalysatoren sind deutlich einfacher spektroskopisch zu untersuchen. Außerdem besitzen hier alle Metallzentren dieselbe chemische Umgebung. Das katalytische Verhalten kann so ohne zusätzliche Störfaktoren untersucht werden. Bei heterogenen Katalysatoren kann dies hingegen nicht immer gewährleistet werden.^[19] Im Bereich der homogenen Katalysatoren unterscheidet man zwischen einigen sehr erfolgreichen Gruppen: den Metallocenen, den Halbmetallocenen und Constrained-Geometry-Komplexen, sowie den α -Diiminkatalysatoren. Außerdem haben einige auf Eisen basierende Katalysatoren in den vergangenen Jahren großes Interesse erregt und sollen daher berücksichtigt werden. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.2.1. Metallocenkatalysatoren

Bereits 1957 berichteten NATTA und BRESLOW, dass ein homogenes System aus Cp_2TiCl_2 **1** und Et_2AlCl Ethen polymerisieren kann.^[20, 21] Obwohl die Aktivität dieses Katalysators viel niedriger war, als die der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren, fand dessen Entdeckung große Beachtung. Die Verbindung stellte ein Modellsystem für die schwer charakterisierbaren heterogenen Katalysatoren dar. Aufgrund von Untersuchungen an diesem System konnten COSSÉE und ARLMAN einen Mechanismus entwickelt, der auch für das heterogene ZIEGLER-NATTA-System als wahrscheinlich angesehen wird.^[22-24] Dieser Mechanismus wird in einer von GREEN und ROONEY modifizierten Form auch heute noch als gültig betrachtet (Kapitel 3.3). Trotzdem dauerte es fast 20 Jahre, bis KAMINSKY und SINN mit den von ihnen entwickelten Katalysatorsystemen einen Durchbruch erreichten. Eher zufällig wurde entdeckt, dass Spuren von Wasser essentiell für den Verlauf der metallocenkatalysierten Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart von Aluminiumalkylen sind.^[25] Diese Entdeckung führte zur Entwicklung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator, welches den Durchbruch der homogenen Polymerisationskatalysatoren einleitete.^[26] In den folgenden Jahrzehnten wurde intensiv auf dem Gebiet der Metallocenkatalysatoren geforscht, was zu einer Vielzahl neuer homogener Katalysatoren führte. Besonders hervorzuheben sind hier die *ansa*-Metallocene (z. B. Komplex **2**, Abbildung 5) von BRINTZINGER, die es ermöglichten, die Taktizität der Olefinpolymere gezielt zu beeinflussen und isotaktisches Polypropen herzustellen.^[27, 28] Durch die Verbrückung der Liganden ist deren Beweglichkeit stark eingeschränkt. Das führt dazu, dass die sterische Umgebung am Zentralatom für die Koordination von Olefinen von beiden Seiten identisch ist. Dies ist die Voraussetzung für eine stereospezifische Polymerisation. Aufgrund der stets gleichen strukturellen Umgebung spricht man auch von Single-Site-Katalysatoren („single site catalysts“). Weitere wichtige Schritte zum Verständnis der Metallocenkomplexe und ihrer katalytischen Wirkung war die Isolierung der kationischen, katalytisch aktiven Spezies **3** durch JORDAN im Jahr 1986,^[29] sowie EWENS C_5 -symmetrisches isopropenverbrücktes *ansa*-Metallocendichlorid **4** zur syndiospezifischen Polymerisation von Propen im Jahr 1988 (Abbildung 5).^[30] Die Variationsmöglichkeiten in der Metallocenchemie sind ausgesprochen vielfältig. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher nur eine Zusammenfassung der Struktur-Wirkungs-Zusammenhänge gegeben werden. Diese werden in den Kapiteln 3.5.3 und 3.5.4 behandelt.

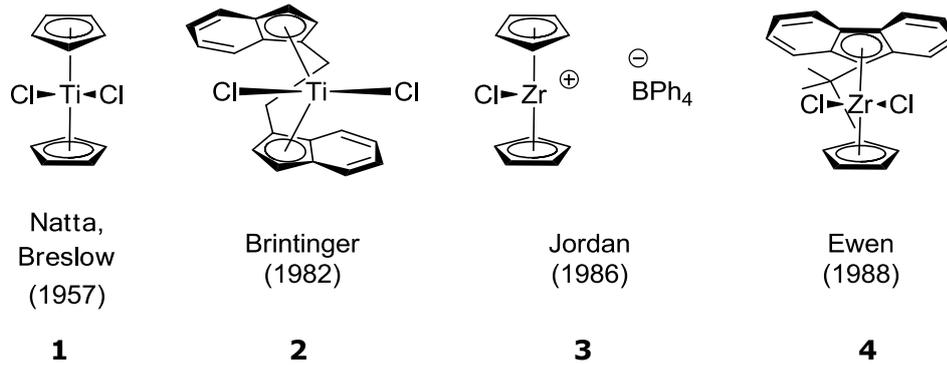


Abbildung 5. Wichtige Entwicklungsstufen der Metallocenkatalysatoren.

2.2.2. Constrained-Geometry-Katalysatoren

Die Entdeckung der Constrained-Geometry-Katalysatoren (CGK) **6** (Abbildung 6) wurde als wichtigste Entwicklung in der Katalysatortechnik seit der Entwicklung der ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren gefeiert.^[31, 32] Im Jahr 1990 stellten BERCAW *et al.* den ersten CGK mit Scandium als Zentralatom vor.^[33] Bereits wenige Monate später präsentierte OKUDA den ersten Constrained-Geometry-Komplex des Titans.^[34] Im Jahr 1992 setzte EXXON $[\text{Cp}(\text{SiMe}_2)\text{NR}]\text{TiCl}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) als ersten CGK industriell ein.^[35-37] Die CGK-Systeme zeichnen sich durch ihre gespannte Chelatringstruktur aus. Eine Seite des Zentralatoms wird hierbei durch den Cp-Ring wie im *ansa*-Metallocen sterisch abgeschirmt, während auf der anderen Seite durch die sterisch weniger anspruchsvolle Amidofunktion eine gut zugängliche „active site“ entsteht (Abbildung 6). Dies ermöglicht die Copolymerisation von Ethen mit sterisch anspruchsvolleren Monomeren wie linearen α -Olefinen (z. B. Hexen, Okten),^[37-50] cyclischen Monomeren (wie Norbornen)^[40, 44, 46, 49, 51, 52] oder den effizienten Einbau von Styrol in Polyethenketten.^[38, 46, 53-55] Außerdem zeichnen sich die CGK-Katalysatoren durch eine hohe thermische Stabilität bis hin zu 160 °C aus, was sie besonders für industrielle Anwendungen interessant macht. Die erhaltenen Polymere haben in der Regel ein deutlich höheres Molekulargewicht als die Produkte aus Polymerisationen mit herkömmlichen Metallocenkomplexen.^[56]

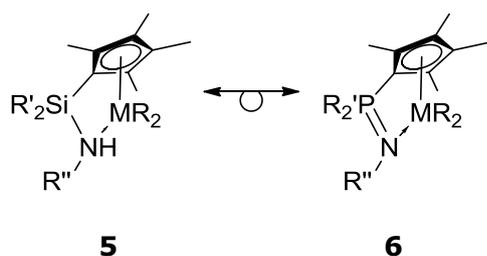
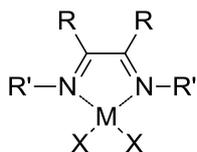


Abbildung 6. Allgemeine Struktur der CpSiN-Komplexe und der isolobalen CpPN-Komplexe ($\text{R} = \text{Alkyl, Halogen}$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Aryl}$, $\text{R}'' = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Aryl}$).^[57]

2.2.3. α -Diimin-Katalysatoren

BROOKHART stellte 1995 erste α -Diimin-Komplexe des Palladiums und des Nickels (Abbildung 7) vor, die die Polymerisation von α -Olefinen katalysieren.^[58] Seitdem hat eine rasante Entwicklung zu einer unüberschaubaren Anzahl an sogenannten BROOKHART-Katalysatoren geführt.^[59, 60]



7

Abbildung 7. Allgemeine Struktur der BROOKHART-Komplexe (M = Ni, Pd, Pt; X = Halogen; R = H, Alkyl-, Aryl; R' = Aryl-, substituiertes Aryl-).

Als wichtigster Vorteil dieser Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen ist die große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Monomer oder im Lösungsmittel zu nennen. So ist es bei geeignetem Ligandendesign^[61] beispielsweise möglich Copolymere aus α -Olefinen und polaren Monomeren wie Acrylaten herzustellen^[62] oder in einer wässrigen Emulsion zu polymerisieren.^[63] Die Katalysatoren ermöglichen außerdem den Zugang zu einer großen Bandbreite von Polymeren mit unterschiedlicher Mikrostruktur. Je nach Katalysator erhält man hochmolekulare Polyolefine, deren Struktur von hoch verzweigt und amorph bis hin zu linear und teilkristallin reicht. Die Verzweigung kann dabei durch eine β -Hydrideliminierung der wachsenden Polymerkette und eine anschließende Reinsertion des entstandenen Makromonomers erklärt werden. Dieser Mechanismus wird auch als „Chain-Walking“-Mechanismus bezeichnet und ermöglicht die Herstellung von PE-LLD ohne den Zusatz teurer, langkettiger α -Olefine.^[64]

2.2.4. Weitere Postmetalloccenkatalysatoren

Aufgrund der Vielzahl neu entwickelter Postmetalloccenkatalysatoren soll an dieser Stelle nur noch auf vier weitere interessante Katalysatorsysteme eingegangen werden. Einen Überblick über die Vielfalt an katalytisch aktiven Polymerisationskatalysatoren bieten die entsprechenden Übersichtsartikel.^[65-67]

Etwa zur selben Zeit, zu der BROOKHART seine α -Diimin-Katalysatoren entwickelte, entdeckten McCONVILLE *et al.*, dass auch Komplexe der Elemente der vierten Nebengruppe mit sterisch anspruchsvollen Diamidliganden potente Polymerisationskatalysatoren sind (Abbildung 8).^[68, 69] Sie können insbesondere höhere Olefine wie

1-Hexen und 1-Octen lebend polymerisieren.^[70] Nennenswert ist auch die Entwicklung der *Bis(imino)pyridin*liganden, die zusammen mit Eisen(II)- oder Cobalt(II)-Salzen (Abbildung 8) hochaktive Olefinpolymerisationkatalysatoren bilden. Dieses Katalysatorsystem wurde beinahe zeitgleich von den Gruppen von BROOKHART^[71] und GIBSON^[72] entwickelt und ist seither intensiv erforscht worden.^[73]

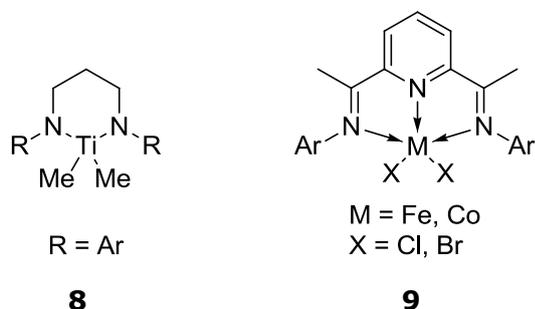


Abbildung 8. Katalysatoren von McCONVILLE (links) und GIBSON/BROOKHART(rechts).

Eine weitere wichtige Gruppe der Olefinpolymerisationskatalysatoren stellen die Phenoxyiminkatalysatoren der späten (**10**, GRUBBS)^[74] und frühen Übergangsmetalle (**11**, FUJITA)^[75] dar (Abbildung 9). Letztere haben besonders durch ihre Fähigkeit zur lebenden Olefinpolymerisation, sowie durch ihre hohe Toleranz gegenüber polaren Funktionalitäten Aufmerksamkeit erregt.^[9, 76]

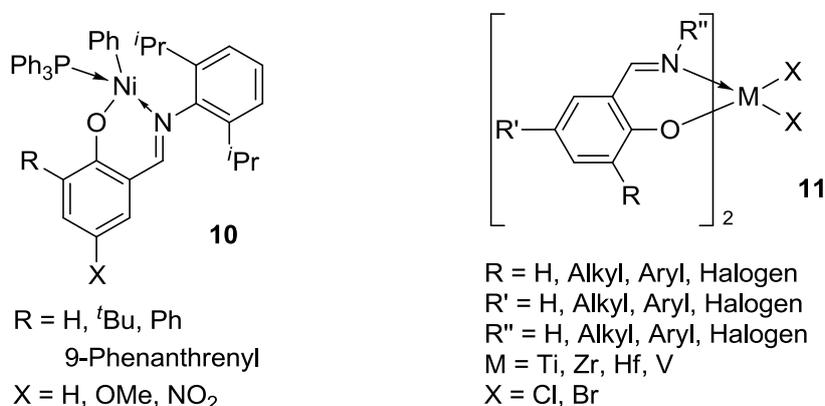


Abbildung 9. Katalysatoren von GRUBBS (links) und FUJITA (rechts).

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung**
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

VI. Einführung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung neuartiger Katalysatorsysteme, welche in der Polymerisation von α -Olefinen Verwendung finden sollen. Dabei kann die Arbeit in zwei Teile gegliedert werden.

Der erste Teil befasst sich mit der Untersuchung unverbrückter Metallocendichloride des Zirkoniums und Hafniums. Im Vergleich zu den häufig verwendeten verbrückten *ansa*-Metallocenen, zeichnen sich die unverbrückten Systeme durch eine hohe Flexibilität aus. Im Idealfall des Cp_2MCl_2 können die Cyclopentadienyleinheiten frei um die Metall-Cp-Achse rotieren und sich so den Gegebenheiten der Umgebung, beispielsweise während der Polymerisation, anpassen. Mit steigendem sterischen Anspruch der Cyclopentadienylderivate nimmt der Grad an Flexibilität des Komplexes zwangsläufig ab. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die Struktur von *Bis*(indenyl)metallocendichloriden untersucht werden und deren Polymerisationsverhalten in Homo- und Copolymerisation von Ethen und höheren α -Olefinen betrachtet werden.

Der zweite Teil der Arbeit beurteilt die mögliche Verwendung siliciumorganischer Verbindungen als Katalysatoren in der Polymerisation von α -Olefinen. Siliciumorganyle ähneln in ihrer elektronischen Struktur denen der gängigen metallorganischen Komplexe der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente. Trotzdem finden sie als Komplexe eines klassischen Halbmetalls in der Katalyse bislang wenig Beachtung. Als eines der häufigsten Elemente in der Erdkruste ist Silicium jedoch kostengünstig und überall verfügbar. Das industrielle Interesse an entsprechenden Katalysatorsystemen wäre somit enorm. Daher soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit geklärt werden, ob siliciumorganische Verbindungen in der Polymerisationskatalyse von α -Olefinen eingesetzt werden können. Dazu wird ein Screening verschiedenster elektrophiler Siliciumkomplexe durchgeführt, welche zum Teil schon in der Literatur als katalytisch aktiv beschrieben wurden.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren**
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

VII. Metallocenkatalysatoren

3. Definition

Metallocenkomplexe der Metalle der Gruppe 4 sind pseudotetraedrische d^0 Komplexe, in welchen das Übergangsmetall von zwei η^5 -gebundene Cyclopentadienylliganden (Cp-Liganden) und von zwei σ -gebundenen Liganden umgeben ist. Aufgrund ihrer Aromatizität stellen die Cp-Liganden sehr robuste Liganden dar, welche auch während der Polymerisation am Metallzentrum gebunden bleiben. Um die Katalysatorvorstufe in die kationische, katalytisch aktive Spezies zu überführen, muss hingegen mindestens einer der σ -Liganden entfernt werden. Die intrinsische Aktivität und die Stereoselektivität des Katalysators wird somit maßgeblich durch die Cp-Liganden bestimmt, welche verschiedenste Substitutionsmuster aufweisen können.^[77] Die wichtigsten der fünf Grenzorbitale dieser Komplexe stellen die drei tiefliegenden Orbitale $1a_1$, b_2 und $2a_1$ dar, welche sich in der äquatorialen Ebene des Metallocens ausdehnen.^[78, 79]

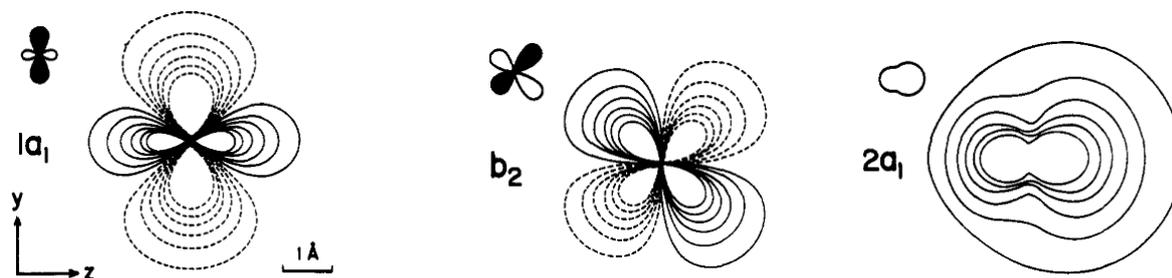


Abbildung 10. Konturdiagramm (in der yz-Ebene) der drei wichtigen Orbitale eines Cp_2M -Moleküls; von links nach rechts: $1a_1$, b_2 und $2a_1$. Durchgezogene Linien = positive und gestrichelte Linien = negative Kontur der Wellenfunktion.^[79]

3.1. Methoden zur Synthese von Metallocendichloriden

Für die Synthese der Metallocenverbindungen der Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems gibt es eine Reihe praktikabler Methoden.^[80, 81] Während die Titanocenverbindungen aufgrund ihrer ausgeprägten Redoxchemie nur wenig Anwendung finden, können Zirkonocene und Hafnocene durch analoge Synthesen hergestellt werden. Die Standardmethode zur Herstellung der Zirkonocen- und Hafnocendichloride ist die Umsetzung der deprotonierten Liganden mit dem entsprechenden Metallchlorid oder mit dessen THF-Addukt (Abbildung 11).

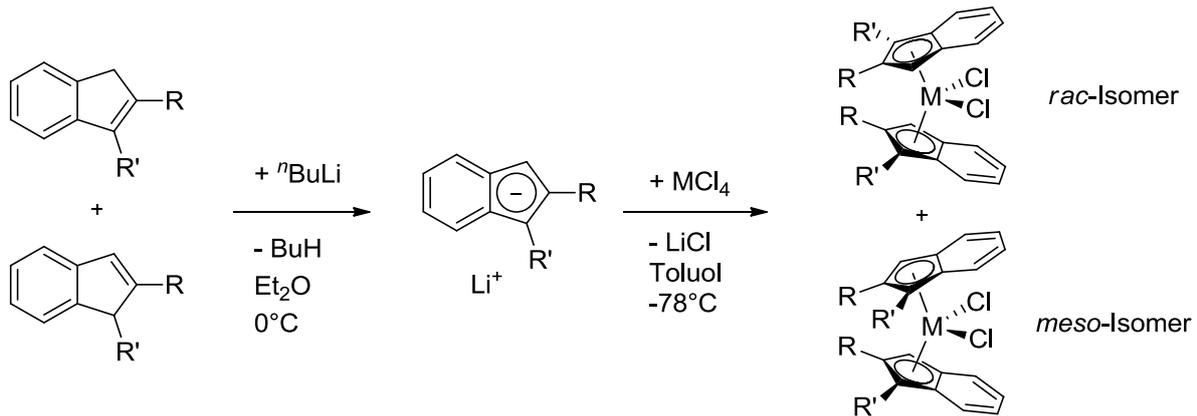


Abbildung 11. Standardsynthese eines Metallocenkomplexes ($R = \text{H, Alkyl}$; $R' = \text{H, Alkyl, Aryl}$; $M = \text{Zr, Hf}$).

Der offensichtliche Nachteil dieser Synthese liegt in der Verwendung prochiraler Liganden, die zwangsläufig zu einem Produktgemisch aus dem (*S, S*)-Isomer, dem (*R, R*)-Isomer und dem (*R, S*)-Isomer führen. Letzteres wird aufgrund der Spiegelebene als *meso*-Isomer, die ersten beiden als *rac*-Isomere bezeichnet.

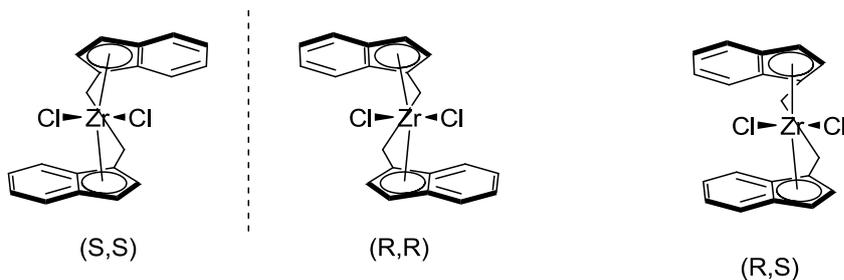


Abbildung 12. Verschiedene Isomere von Ethylen-*bis*(indenyl)zirkoniumdichlorid; links: die *rac*-Isomere (*S,S*) und (*R,R*); rechts: *meso*-Isomer (*R,S*).

Das achirale *meso*-Isomer ist in der Regel jedoch nicht erwünscht, da eine gezielte Kontrolle der Taktizität des Polymers, im Gegensatz zu den *rac*-Isomeren, aufgrund der Komplexstruktur nicht möglich ist (Kapitel 3.5.3).^[82, 83] Die Synthese chiraler Metallocendichloride ist deshalb von besonderem Interesse.^[84, 85] Eine gängige Methode zur Isolierung isomerenreiner Metallocendichloride ist die fraktionierte Kristallisation des Produktgemischs aus *rac*- und *meso*-Isomeren. Dies führt verständlicherweise zu erheblichen Ausbeuteverlusten des *rac*-Isomers, während das *meso*-Isomer, welches nicht selten mehr als die Hälfte der Gesamtausbeute ausmacht, nicht benötigt wird. Solch ein Ausbeuteverlust ist für industrielle Anwendungen inakzeptabel. Umso wichtiger ist die gezielte Synthese isomerenreiner Metallocenkomplexe. So wurden z. B. Isomerenüberschüsse mit Liganden, welche Substituenten in der 2,2'-Position des Cp-Rings aufweisen,^[86-89] welche durch sterisch anspruchsvolle Substituenten verbrückt sind,^[90] welche stereogene Zentren am Cp'-Ring oder der Brücke tragen,^[91-105] sowie durch den Einbau dirigierender Liganden erhalten.^[106-108] Da all diese Methoden massiven Einfluss

auf die Ligandenstruktur und somit auf das Polymerisationsverhalten nehmen, sind sie nicht generell anwendbar. Universell anwendbarere Methoden sind die photochemische oder die thermische Umwandlung von *rac/meso*-Gemischen,^[107, 109-113] die Verwendung chiraler Silicium-, Zinn- oder Aluminiumderivate als Ligandenvorstufen,^[114-120] sowie die Einflussnahme auf die Komplexstruktur durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Metallvorstufen, welche die Bildung der *meso*-Isomere unterdrücken.^[121-129]

3.2. Aktivierung der Katalysatorvorstufe

Allen Metallocendichloriden oder -dialkylen ist gemeinsam, dass es sich um Katalysatorvorstufen handelt, die zunächst durch Zugabe von Cokatalysatoren in die aktive Spezies der allgemeinen Form $[L_2MR][WCA]$ (L = Ligand, M = Metallkation, R = Alkylrest, WCA = schwach koordinierendes Anion, weakly coordinating anion) überführt werden müssen. Ausgehend von den jeweiligen Metallocendichloriden, welche aufgrund ihrer im Vergleich zu den Dialkylderivaten relativ geringen Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff häufig als Katalysatorvorstufen verwendet werden, müssen die Komplexe zunächst alkyliert werden. Die anschließende Abstraktion einer Alkylgruppe vom Metallzentrum führt zur Bildung des katalytisch aktiven kationischen 14-Valenzelektronenkomplexes, der durch die Zugabe eines geeigneten, schwach koordinierenden Anions stabilisiert werden kann. Die Schlüsselrolle in der metallocenkatalysierten Polymerisation von α -Olefinen spielt somit die Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies. Dieser Schritt muss möglichst schnell und quantitativ erfolgen. Gegenwärtig werden dazu hauptsächlich Methylaluminoxane (MAO), Borane oder Borate verwendet, deren Einsatz aufgrund ihrer verschiedenen Vor- und Nachteile situationsbedingt abgewägt werden muss.^[143]

3.2.1. Alkylierung der Metallocendichloride

Für die Alkylierung der Metallocendichloride wurden einige Methoden entwickelt:

- Die Reaktion des Metallocendichlorids mit Alkylierungsreagentien wie MeLi, MeMgCl oder Me₂Mg.^[130-133]
- Die direkte Synthese aus ZrCl₄ und den neutralen π -Liganden mit vier Äquivalenten MeLi.^[134]
- Die Alkylierung von Metallocenbisamiden mit einem Überschuss an Trialkylalanen.^[135, 136]
- Die direkte Komplexsynthese aus Tetrabenzylzirkonium und den neutralen π -Liganden.^[137]

- e) Die Reaktion der anionischen π -Liganden mit $ZrCl_2Me_2$, welches bei niedriger Temperatur in THF aus $ZrCl_4$ und MeLi hergestellt werden kann.^[138]
- f) Die *in situ* Alkylierung der Metallocendichloride mit einem Überschuss an Aluminiumtrialkylen, die gleichzeitig als Wasserabfangreagenzien in der Polymerisation dienen.^[139, 140]

Keine dieser Methoden kann generell bevorzugt werden, da alle jeweils Vor- und Nachteile aufweisen. Die letztgenannte Methode wird häufig in Laboratorien angewendet, da die Isolation des Metallocendialkyls entfällt. Der vollständige Verlauf der Alkylierung, der stark vom gewählten Aluminiumalkyl und vom vorhandenen π -Liganden abhängig ist, kann dabei jedoch nicht kontrolliert werden und ist somit auch nicht zwangsläufig gewährleistet.^[141, 142] Die einfache Alkylierung des Metallocendichlorids, wie sie unter a) beschrieben ist zeichnet sich häufig durch eine geringe Ausbeute aus und sollte daher durch die unter Punkt b) beschriebene Methode ersetzt werden, welche Ausbeute an Metallocendialkylen von durchschnittlich etwa 75 % liefert. Die unter c), d) und e) beschriebenen Methoden haben einen gemeinsamen Nachteil. Mit ihnen müssen weitere, hochempfindliche Zirkoniumverbindungen synthetisiert werden. Daher ist stets zu überlegen, welche Alkylierungsmethode die geeignete ist: Läuft die Alkylierung des Metallocendichlorids mit dem gewählten Aluminiumalkyl vollständig ab, oder wird besser mit MeLi alkyliert und anschließend das Metallocendialkyl isoliert, um die vollständige Umsetzung sicher zu stellen?

3.2.2. Methylaluminoxane

Seit der eher zufälligen Entdeckung KAMINSKYS, dass MAO einen potenten Cokatalysator darstellt, wird sowohl MAO als auch modifiziertes MAO (MMAO) oft zur Aktivierung genutzt.^[25] MMAO ist MAO, welches mit Triisobutylaluminium behandelt wurde, und zeichnet sich durch einen geringeren Gehalt an freiem Trimethylaluminium aus. Die Analyse der dabei aktiven Verbindungen und des Reaktionsmechanismus ist in beiden Fällen schwierig und daher auch noch nicht vollständig verstanden. Bekannt ist lediglich, dass es sich bei MAO um ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener linearer und cyclischer, oligomerer Aluminiumverbindungen der Kettenlänge $n \approx 5 - 20$ handelt.^[144] Dementsprechend ist es auch sehr schwierig, den genauen Reaktionsverlauf der Aktivierung durch MAO nachzuvollziehen. Es wird angenommen, dass zunächst ein Monomethylkomplex gebildet wird, der anschließend mit einem hohen Überschuss an MAO zu einem Metallocendimethylkomplex reagiert. In einer schnellen Gleichgewichtsreaktion wird anschließend das katalytisch aktive Kation der Form $Cp_2M(CH_3)^+$ ($M = Ti, Zr, Hf$) und das schwach koordinierende Gegenion $(MAO-CH_3)^-$

erzeugt (Abbildung 13).^[145] Allerdings ist nach dem ersten Alkylierungsschritt auch eine direkte Abstraktion des verbliebenen Chloridliganden durch das MAO möglich.

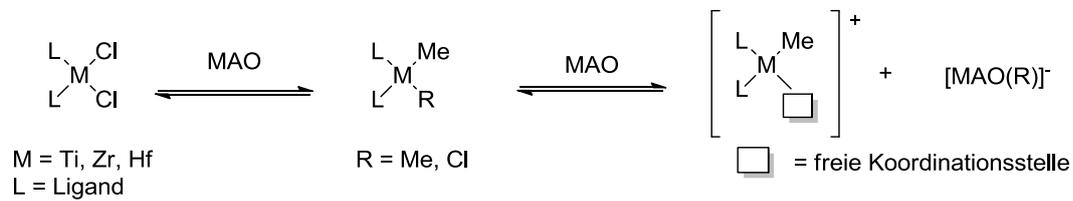


Abbildung 13. Katalysatoraktivierung mit MAO.

3.2.3. Borane und Borate

Aufgrund der schwierigen mechanistischen Fragestellungen bezüglich des MAO stellt die Entwicklung der auf Bor basierenden Cokatalysatoren einen wichtigen Schritt im Verständnis der übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisation dar. Besonders das von TURNER entwickelte Tetrakis(pentafluorophenyl)borat^[146] (mit verschiedenen Gegenionen) und das von MARKS vorgestellte Tris(pentafluorophenyl)boran^[147, 148] ermöglichen die Darstellung höchst aktiver Katalysatorsysteme. In Kombination mit dem stark LEWIS-sauren Tritylkation $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$, welches als Abstraktionsreagens für Hydrid- sowie Alkyldianionen fungiert, stellt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ein herausragendes Cokatalysatorsystem dar (Abbildung 14). Dadurch wird auch der größte Nachteil der MAO-Aktivierung umgangen, nämlich der massive Überschuss des Cokatalysators, der im Fall von Aluminiumalkylen zu Kettenübertragungen auf das Aluminium führen kann (Kapitel 3.4). Die Aktivierung mittels Boran- oder Boratverbindungen verlaufen schon in stöchiometrischen Verhältnissen mit guten Ausbeuten ab. Praktisch alle Zentren werden gleichzeitig aktiviert^[149] und die kationische Spezies kann sogar röntgenkristallographisch untersucht werden.^[147, 148, 150, 151]

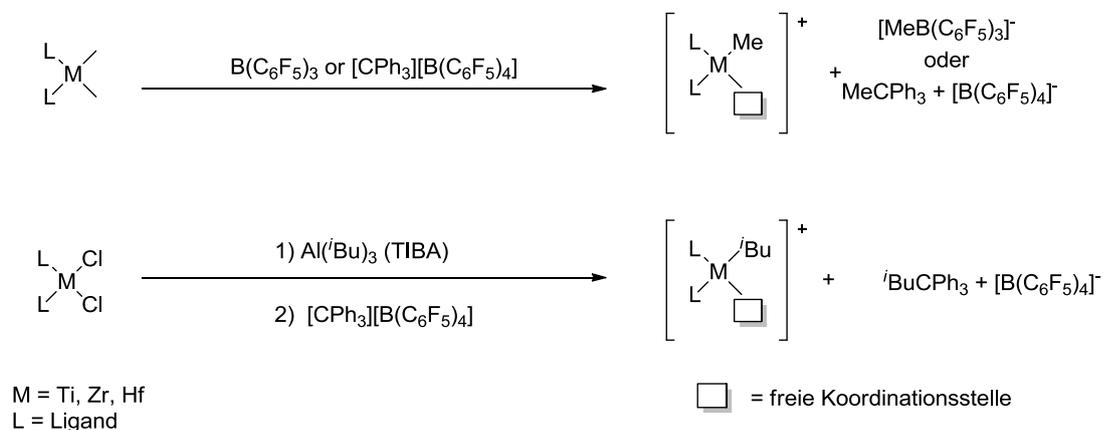
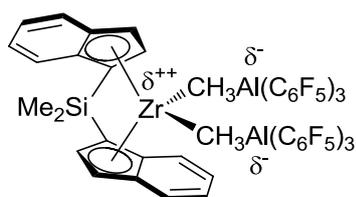


Abbildung 14. Metallocenaktivierung mit Boran- und Boratverbindungen.

Im Vergleich zur MAO-Aktivierung erhält man deutlich höhere Aktivitäten in der Olefinpolymerisation. Ein Kettenabbruch durch die Kettenübertragung vom Metallzentrum auf das Aluminium (Kapitel 3.4) ist nicht möglich (vorausgesetzt, man erzeugt das Metallocendialkyl nicht durch *in situ* Alkylierung mit Aluminiumalkylen). Nachteilig wirkt sich jedoch die große Empfindlichkeit der „freien“ kationischen Spezies gegenüber dem Restwasser im Lösungsmittel aus. Dieses muss durch geeignete Abfangreagenzien, wie z.B. Triisobutylaluminium entfernt werden.^[152, 153] Da die Aluminiumalkyle als Abfangreagens ohnehin in der Polymerisationslösung enthalten sind, werden sie oft auch als Alkylierungsmittel im Überschuss zugesetzt. Dies kann jedoch wieder den Vorteil der aluminiumfreien Borat-/Boranaktivierung aufheben. Große Überschüsse an Aluminiumalkylen können zu Kettenübertragungen auf das Aluminium führen und sind daher zu vermeiden. Weitere Punkte, die häufig wenig Beachtung finden, sind mögliche Reaktionen zwischen dem Aluminiumalkyl und dem Boran bzw. Borat. Es ist bekannt, dass $[B(C_6F_5)_3]$ und $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ mit Aluminiumalkylen Ligandenaustauschreaktionen eingehen.^[154] Im Falle des Tritylborats laufen diese Austauschreaktionen besonders für TIBA schnell und bereits bei Raumtemperatur vollständig ab. Man erhält gemischte Bor- und Aluminiumalkyle, die einen negativen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben können.^[154]

3.2.4. Alane und Alanate

Die logische Konsequenz aus den Austauschreaktionen zwischen Aluminiumalkylen und den auf Bor basierenden Cokatalysatoren, ist der Verwendung der Aluminiumverbindungen $[Al(C_6F_5)_3]$ und $[Ph_3C][Al(C_6F_5)_4]$ anstelle der entsprechenden Borverbindungen. CHEN *et al.* publizierte entsprechende Untersuchungen mit Tris(pentafluorophenyl)alan. Hierbei wurde eine deutlich höhere Aktivität unter Verwendung der Aluminium- im Vergleich zur Borverbindung festgestellt.^[155, 156] Dies wird durch eine Doppelaktivierung des Übergangsmetallkomplexes erklärt, welche zu einem anionstabilisierten Dikation führt, welches röntgenkristallographisch nachgewiesen werden konnte.



24

Abbildung 15. Doppelaktivierung eines Metallocens mit $Al(C_6F_5)_3$.

Der Polymerisationsmechanismus könnte über eine erleichterte Monomerinsertion in die aufgeweitete Zr-Me-Bindung gefolgt von einer Migration des Al zum neuen LEWIS-basischeren α -Kohlenstoff erfolgen. Ein alternativer Mechanismus verläuft über die Bildung eines μ -Methyl-verbrückten, dinuklearen $[(C_6F_5)_3Al-CH_3-Al(C_6F_5)_3]$ -Anions, dass unter Reaktionsbedingungen entstehen und so die kationische Zirkoniumspezies freigegeben kann.

3.2.5. Abfangreagenzien

Die Entdeckung von MAO als Cokatalysator führte zu einer enormen Aktivitätssteigerung der Metallocenkatalysatoren.^[25, 26] Obwohl schon früh eine kationische Spezies als zentrale Verbindung in der Polymerisation von α -Olefinen angenommen wurde, benötigten die ersten Versuche mit einem mit Hilfe von Boran erzeugten Kation viel höhere Katalysatorkonzentrationen als die MAO-unterstützten Polymerisationen.^[29] Dies ist auf die große Empfindlichkeit der kationischen Spezies gegenüber Wasserspuren zurückzuführen. Während in der herkömmlichen Polymerisation das MAO auch als Abfangens dient und so das Restwasser aus der Reaktionslösung entfernt, wurde das vorhandene Wasser in den ersten MAO-freien Katalysen durch den Katalysator selbst entfernt. Erst die Zugabe geringer Mengen Aluminiumalkyle als Abfangreagens umging dieses Problem und führte zu deutlich höheren Aktivitäten. In Anbetracht des immensen Überschusses an Aluminiumalkylen in der MAO-Aktivierung, verläuft die Borat- bzw. Boranaktivierung deutlich effizienter.^[143]

3.2.6. Schwach koordinierende Anionen

Um die kationische Metallocenspezies möglichst störungsfrei in der Reaktionslösung vorliegen zu haben, benötigt man ein sogenanntes schwache koordinierendes Anion (WCA, weakly coordinating anion). In der Regel benutzt man hierfür $[RB(C_6F_5)_3]^-$ (mit R = Alkyl) oder $[B(C_6F_5)_4]^-$, deren Einfluss auf die Polymerisationsleistung vermutlich nur gering ist.^[143] Dennoch gibt es eine große Anzahl an WCA, die im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Polymerisation vielversprechend sind.^[157]

3.3. Mechanismus des Kettenwachstums

Der Mechanismus des Kettenwachstums war Gegenstand vieler theoretischer und experimenteller Untersuchungen.^[158-160] Alle vorgeschlagenen Mechanismen haben einige grundlegende Gemeinsamkeiten. So findet zunächst eine Koordination des Olefins an die freie Koordinationsstelle des Katalysators und *cis*-Öffnung der Doppelbindung mit anschließender migratorischer Insertion statt. Dabei wandert die wachsende Polymerkette zu der vom Monomer besetzten Koordinationsstelle und wird so um eine Monomereinheit verlängert. Durch die Wanderung wird die zuvor von der Polymerkette besetzte Koordinationsstelle für eine erneute Koordination eines Olefins frei; der katalytische Mechanismus beginnt von vorne (Abbildung 16).

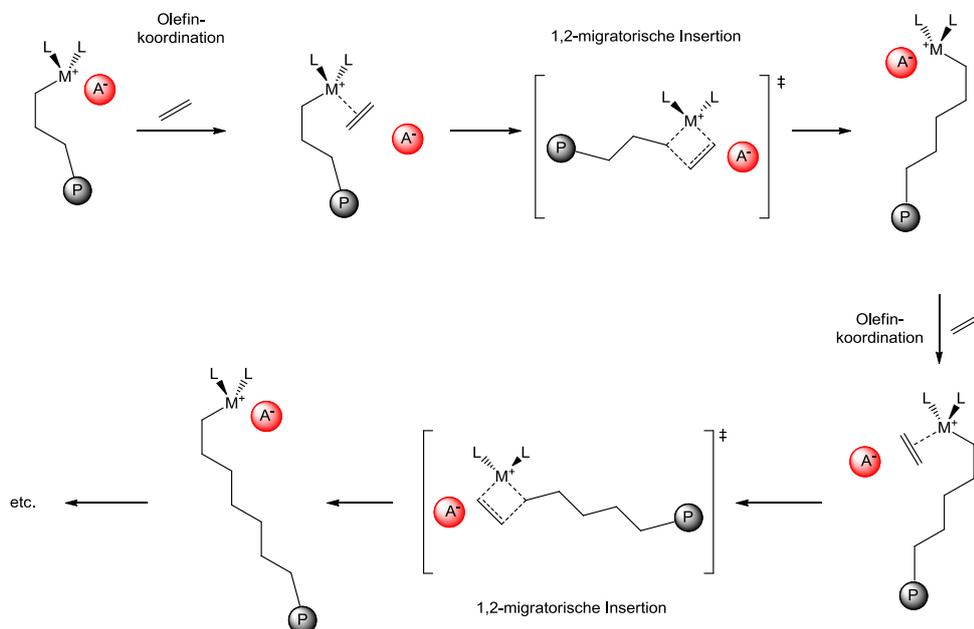
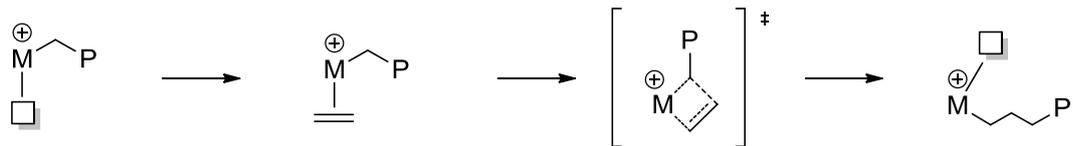


Abbildung 16. Allgemeiner Mechanismus des Kettenwachstums (M^+ = Metallkation, L = Ligand, P = wachsende Polymerkette, A^- = Anion).

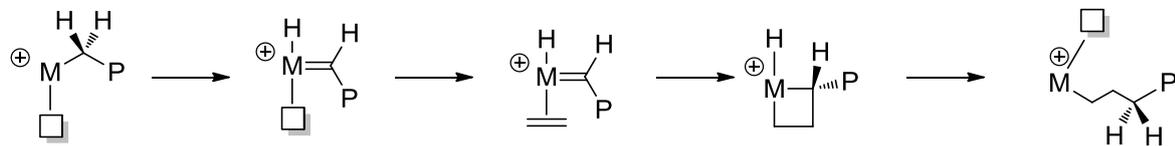
Zum genauen mechanistischen Ablauf der Monomerinsertion wurden verschiedene Vorschläge gemacht, denen allen ein viergliedriger Übergangszustand gemeinsam ist. Der Mechanismus nach COSSÉE und ARLMANN,^[22, 23] ursprünglich für die ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren entwickelt, wurde hierbei zunächst auch auf die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation übertragen. GREEN und ROONEY schlugen einen Mechanismus vor, der einen oxidativen 1,2-Hydridshift von der Polymerkette zum Metall beinhaltet.^[161, 162] Dadurch entsteht ein Alkylidenhydrid, welches durch die Reaktion mit einem Monermolekül über eine Metallcyclobutanverbindung durch reduktive Eliminierung wieder eine Koordinationsstelle zur Katalyse freigibt. Aufgrund der Unfähigkeit von d^0 -Komplexen oxidative Additionen einzugehen, ist dieser Mechanismus jedoch unwahrscheinlich. Zwei weitere Mechanismen beinhalten eine α -agostische

Wechselwirkung. Der sogenannte modifizierte GREEN-ROONEY-Mechanismus geht dabei von einer Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom des α -Kohlenstoffatoms der Polymerkette und dem Metall im Grund- und Übergangszustand aus. Ein weiterer Mechanismus nimmt solch eine Wechselwirkung lediglich im Übergangszustand an.^[24, 163, 164] Die vier beschriebenen Mechanismen sind im Folgenden schematisch dargestellt.^[165]

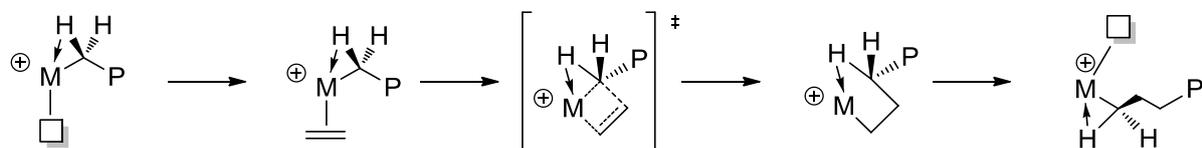
COSSÉE-ARLMAN-Mechanismus (direkte Insertion):



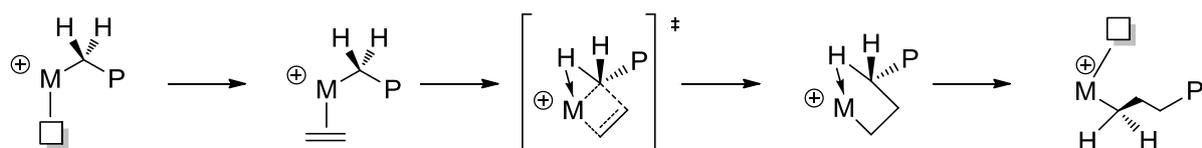
GREEN-RONEY-Mechanismus (Hydrid-Shift):



Modifizierter GREEN-RONEY-Mechanismus (α -agostische Wechselwirkungen im Grund- und Übergangszustand):



Mechanismus mit α -agostischer Wechselwirkung im Übergangszustand:

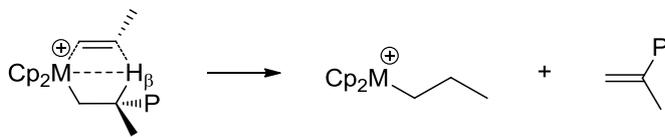


Durch intensive spektroskopische Untersuchungen ist der modifizierte GREEN-ROONEY-Mechanismus als der wahrscheinlichste bestimmt worden.^[166, 167] Als Beweis für diese Annahme konnten agostische Wechselwirkungen im Grundzustand anhand von Modellverbindungen nachgewiesen werden. Außerdem zeigen Berechnungen, dass β - und γ -agostische Wechselwirkungen, welche sich aus diesem Mechanismus ergeben, stabiler als α -agostische Wechselwirkungen sind. Diese können so stabile „resting states“ des Katalysators bilden. Für den Übergangszustand konnten α -agostische Wechselwirkungen nachgewiesen werden.

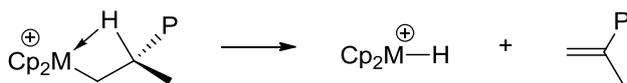
3.4. Kettenabbruchreaktionen

Die wichtigste Kettenabbruchreaktion bei der metallocenkatalysierten Polymerisation von α -Olefinen ist die β -Hydrideliminierung, bei der ein Wasserstoffatom der Polymerkette auf das Metallatom bzw. das koordinierte Monomer übertragen wird.^[161, 162, 168-170] In beiden Fällen wird das Katalysatorzentrum nicht deaktiviert und es entstehen Polymere mit olefinischen Endgruppen. Ein weiterer Mechanismus, der zum Kettenabbruch führt ist der β -Methyltransfer vom Polymer zum Metall, welcher hauptsächlich bei hochsubstituierten Cp-Liganden auftritt. Hierdurch entstehen Isobutyl- und Allylendgruppen. Der vierte wichtige Abbruchmechanismus ist besonders bei MAO-aktivierten Metallocenen nicht zu vernachlässigen. Gerade bei hohen Konzentrationen an Aluminiumalkylen tritt häufig ein Kettentransfer zum Aluminium auf und führt zu gesättigten Isobutylendgruppen. Möchte man zur Steuerung des Molekulargewichts des Polymers einen gezielten Kettenabbruch durchführen, kann man Wasserstoff als Kettentransferreagens zur Polymerisation hinzugeben. Auch hier erhält man gesättigte Polymerendgruppen. Die beschriebenen Abbruchreaktionen sind im Folgenden schematisch dargestellt.

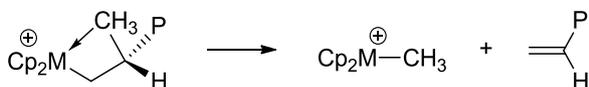
β -H-Eliminierung mit Übertragung auf das Monomer:



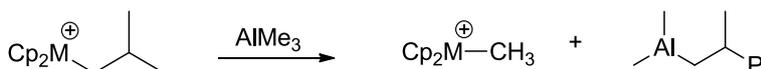
β -H-Eliminierung mit Übertragung auf das Metall:



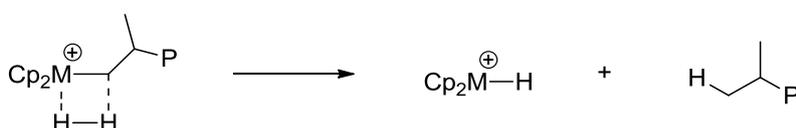
β -Methyleliminierung mit Übertragung auf das Metall:



Kettentransfer auf Aluminiumalkyle:



Kettentransfer auf Wasserstoff:



3.5. Faktoren zur Beeinflussung der Polymermikrostruktur

3.5.1. Regioselektivität der Monomerinsertion

Bei der Insertion höherer α -Olefine in die wachsende Polymerkette können zwei verschiedene Regioisomere entstehen (Abbildung 17).^[171] Die 1,2-Insertion (primäre Insertion) führt zu einer Konfiguration, in der sich das neu gebildete tertiäre Kohlenstoffatom in β -Position zum Übergangsmetallzentrum befindet. Die 2,1-Insertion (sekundäre Insertion) resultiert dementsprechend in einem neu gebildeten tertiären Kohlenstoffatom in α -Position zum Übergangsmetallzentrum. Hoch regioselektive Insertionen führen somit zu Polymeren mit ausschließlicher Kopf/Schwanz-Verknüpfung, ganz gleich ob dies über eine konsekutive 1,2- oder 2,1-Insertion erfolgte. Ist die Regioselektivität niedriger, kommt es durch Kopf/Kopf- oder Schwanz/Schwanz-Verknüpfungen zu Regiofehlern in der Polymermikrostruktur. In der Regel findet die Insertion des Monomers mit einer 1,2-Regioselektivität statt, das heißt, dass das geringer substituierte Kohlenstoffatom an das Metallatom gebunden ist. Durch Isomerisierung nach einer sekundären Insertion, kann es auch zu einer 3,1-Insertion kommen.^[77] Die Isomerisierung verläuft vermutlich über eine β -Hydridübertragung mit anschließender Reinsertion des entstandenen Olefins. Anschließend verläuft die Polymerisation normal weiter.

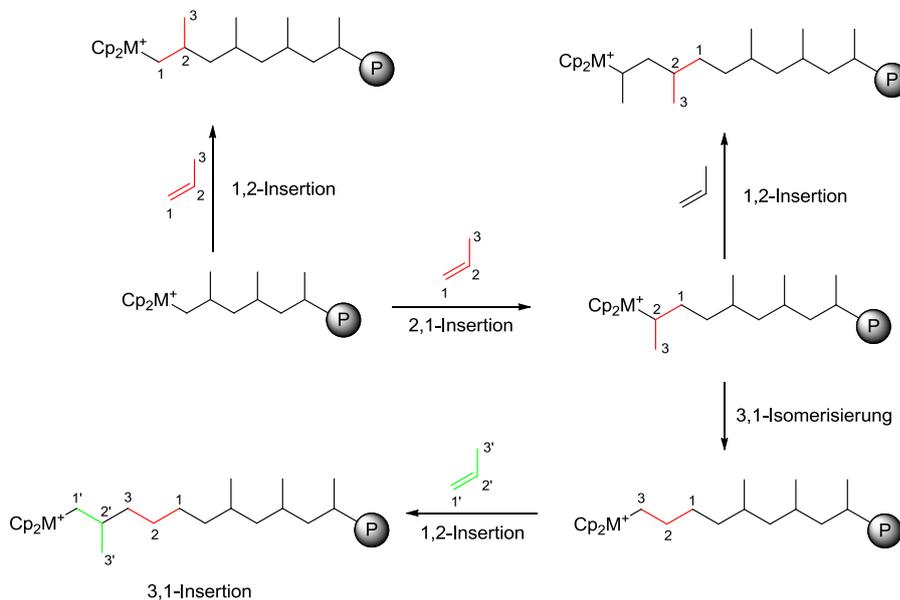


Abbildung 17. Verschiedene Regioselektivitäten während der Monomerinsertion.

3.5.2. Polymerstereochemie

Der stereochemische Verlauf der Olefininsertion zeigt sich direkt in der Konfigurationsisomerie des Polymers und wird als Taktizität bezeichnet. Diese drückt aus, wie die Seitengruppen entlang der Polymerkette im Verhältnis zur Konfiguration der Substituenten an den benachbarten Stereozentren angeordnet sind. Die am häufigsten auftretenden Taktizitäten sind in Abbildung 18 dargestellt.

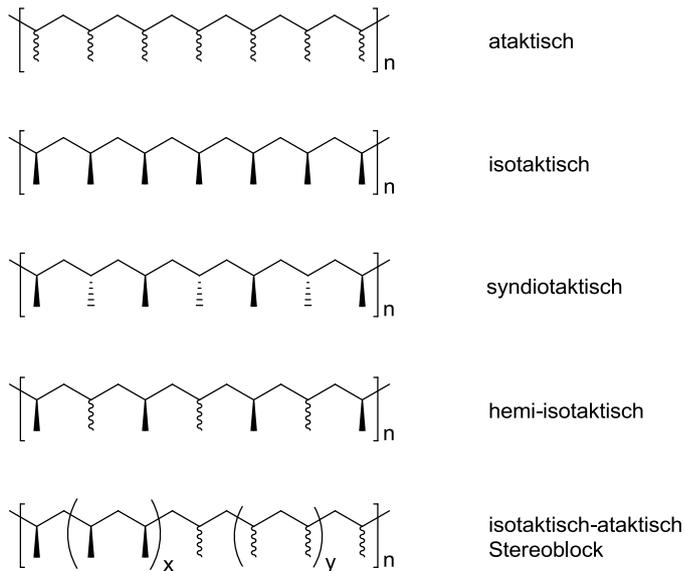


Abbildung 18. Gängige Polymermikrostrukturen.

Die Untersuchung der Polymermikrostruktur geschieht mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, da die chemische Verschiebung der Signale der einzelnen Methylgruppen durch die Konfiguration der benachbarten Stereozentren beeinflusst wird.^[172, 173] Die stereochemische Abfolge der Monomereinheiten wird bestimmt durch die relative Konfiguration zweier aufeinander folgender tertiärer Kohlenstoffatome. Dabei treten zwei unterschiedliche Anordnungen auf, *m* (*meso*) bei gleicher und *r* (*racemisch*) bei entgegengesetzter Konfiguration. Mit Hilfe hochauflösender ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist man in der Lage zehn verschiedene Anordnungen von fünf Stereozentren, den sogenannten Pentaden zu unterscheiden (Abbildung 19). Der Grad der Isotaktizität wird durch das Verhältnis des *mmmm*-Pentadensignals zum Gesamtintegral bestimmt. Isotaktisches Polypropen führt demnach ausschließlich zu einem *mmmm*-Signal, während ein statistisch ataktisches PP immer noch einen geringen *mmmm*-Anteil aufweist. Auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften werden von der Polymermikrostruktur beeinflusst. Während ataktisches Polypropen eine wachsartige Konsistenz aufweist, nimmt die Kristallinität mit zunehmender Stereoregularität zu.

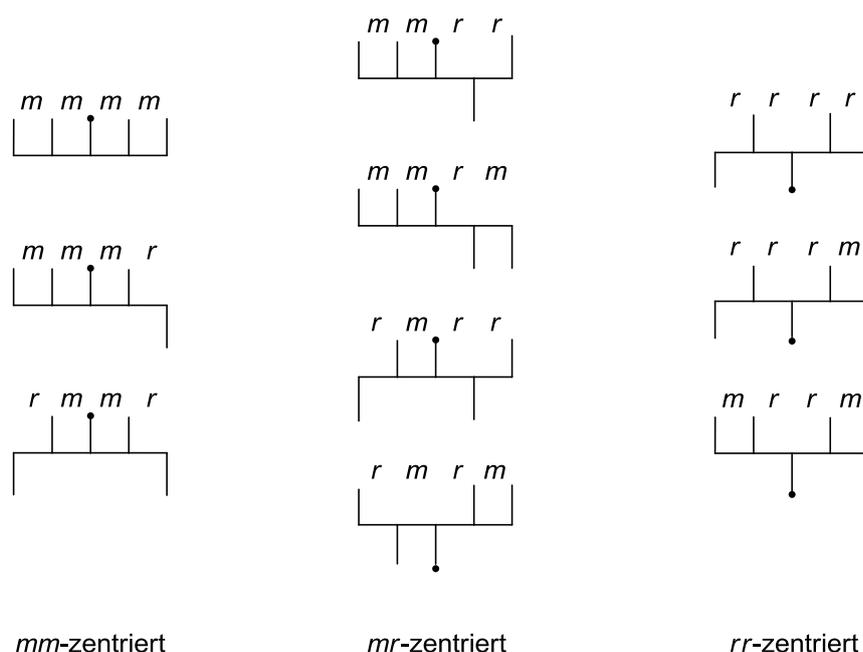


Abbildung 19. Die zehn möglichen Anordnungen von fünf benachbarten Stereozentren in einem Polyolefin.

3.5.3. Komplex- und Kettenendkontrolle der Stereoregularität

Während der Monomerinsertion kann der stereochemische Verlauf entweder durch die chirale Struktur des Katalysators (Komplexkontrolle) oder durch das stereogene Kohlenstoffatom des zuletzt insertierten α -Olefins (Kettenendkontrolle) kontrolliert werden.^[171] Da sich die Konfiguration des katalytisch aktiven Zentrums während der Insertion nicht ändert, kann man durch eine komplexkontrollierte Reaktion ausschließlich isolierte Fehlstellen erzielen. Bei der Kettenendkontrolle führt eine Fehlinsertion hingegen zu einer Inversion der Konfiguration der Polymerkette bis zum nächsten Auftreten eines Insertionsfehlers. Dadurch sind beide Mechanismen durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen unterscheidbar. Eine Kontrolle der Stereochemie durch das Kettenende tritt bei Katalysatoren ohne chiralem Zentrum auf, wie zum Beispiel bei $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Ph})_2$.^[82] Bei Komplexen mit einem aufwendigerem Substitutionsmuster der Liganden, wie z. B. *ansa*-Metallocenen, ist die Komplexkontrolle dominant.^[171, 174] Voraussetzung hierfür die chirale Umgebung des Übergangsmetallzentrums. Die Begrenzung des zur Olefinkoordination zur Verfügung stehenden Raums durch die Struktur des Komplexes und durch die Orientierung der wachsenden Polymerkette führt zu einer bevorzugten Orientierung des koordinierten Olefins.^[175] Diese ist energetisch besonders günstig, wenn die Alkylgruppe des koordinierten Olefins eine Position in anti-Stellung zu der Alkylgruppe des zuletzt insertierten Monomers einnehmen kann.^[176, 177] So wird die Stereochemie der Monomerinsertion durch die chirale Anordnung der Liganden und der Konfiguration des zuletzt insertierten α -Olefins gesteuert.

3.5.4. Einfluss der Katalysatorkomponenten auf die Polymermikrostruktur

Einen Einfluss auf die zu erhaltene Polymerarchitektur kann man durch vielfältige Weise vornehmen. So haben beispielsweise die Reaktionsbedingungen während der Polymerisation einen massiven Einfluss auf die erhaltenen Molekulargewichte, aber auch auf die Polymermikrostruktur.^[77] Da dies jedoch keine intrinsischen Eigenschaften des Katalysators sind, soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Vielmehr werden hier die grundlegenden Einflüsse der einzelnen Komponenten der Metallocenkomplexe betrachtet.

a) Zentralatom:

Sowohl in der Forschung als auch in der industriellen Anwendung haben Zirkonocenkomplexe große Bedeutung. Das liegt zum einen daran, dass Titanocenkomplexe aufgrund ihrer leichten Reduzierbarkeit unbefriedigende Polymerisationsergebnisse liefern.^[178] Auf der anderen Seite zeichnen sich Hafnocendichloride durch eine hohe Redoxstabilität aus und bilden Polymeren mit höherem Molekulargewicht. Vergleicht man die Atom- und Ionenradien der Elemente Titan, Zirkonium und Hafnium, so stellt man fest, dass Titan erwartungsgemäß die kleinsten Radien besitzt, wohingegen sie im Fall von Zirkonium und Hafnium aufgrund der Lanthanoidenkontraktion beinahe identisch sind.

Tabelle 1. Einige Daten der Metalle der Gruppe 4.^[183]

	Ti	Zr	Hf
Elektronenkonfiguration	[Ar]. $3d^2.4s^2$	[Kr]. $4d^2.5s^2$	[Xe]. $4f^{14}.5d^2.6s^2$
Atomradius, KZ 12	1.448 Å	1.590 Å	1.564 Å
Ionenradius ^a M(IV), KZ 4, tetraedrisch	0.56 Å	0.73 Å	0.72 Å

^a effektive Ionenradien nach R. D. Shannon und C. T. Prewitt

Auch beim Vergleich der chemischen Reaktionen der Elemente Zirkonium und Hafnium findet man in den meisten Lehrbüchern, dass sich die Elemente annähernd gleich verhalten, was vor allem auf die identischen Radien zurückgeführt wird.^[183] Betrachtet man jedoch die katalytischen Eigenschaften von Zirkonocen- und Hafnocen-Komplexen, erkennt man deutliche Unterschiede. So wird von Hafnocenen berichtet, dass diese in der Regel Polymere mit deutlich höheren Molekulargewichten liefern. Dabei häufen sich jedoch auch Berichte, dass gleichzeitig die Aktivität der Hafnocene deutlich niedriger ist als die der entsprechenden Zirkonocene.^[179-182,184] Beide Effekte werden oft mit einer stärkeren Metall-Kohlenstoff-Bindung im Falle des Hafnioms erklärt, welche auf die bereits erwähnte Lanthanoiden-Kontraktion zurückgeführt wird.^[185] RIEGER *et al.* weisen darauf hin, dass die geringere Aktivität der Hafnocene keine intrinsische

Eigenschaft dieser Katalysatoren ist. Vielmehr ist sie auf eine unzureichende Aktivierung der Katalysatorvorstufe zurück zu führen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die häufig verwendete MAO-Aktivierung unzureichend ist. Die Kombination von TIBA und Tritylborat jedoch ermöglicht Polymerisationsaktivitäten mit Hafnocenen, die über denen der Zirkoniumkomplexe liegen.^[186]

Um einen Einblick in die Herkunft dieser Effekte zu bekommen ist es daher notwendig, die Unterschiede zwischen Zirkonium und Hafnium eingehender zu betrachten. Diese sind vor allem auf zwei Phänomene zurückzuführen, welche sich auf alle schweren Postlanthanoid-Übergangsmetalle der sechsten Reihe des PSE auswirkt, nämlich die Lanthanoidenkontraktion und der relativistische Effekt.^[185] Diese beiden Effekte verlaufen für die *s*- und *p*-Orbitale in einer sich gegenseitig verstärkenden Richtung, während sie für die *5d*-Orbitale gegenläufig sind (Lanthanoidenkontraktion und relativistische Expansion). Auch wenn sich beide Effekte unterschiedlich stark auswirken, führen sie im Ergebnis zu einer Veränderung der Form und der räumlichen Ausdehnung der Orbitale des Hafniums im Vergleich zu denen des Zirkoniums. Daher besitzen die *6s*- und *5d*-Hybridorbitale beider Elemente unterschiedliche Energien und Ausrichtungen, welche vom Ausmaß ihres *s*- und *d*-Charakters abhängig sind.

Daher verwundert es nicht, dass die Wahl des Metalls auch einen Einfluss auf die Stereoselektivität während der Polymerisation haben kann. Allerdings gibt es zu wenig gesicherte Erkenntnisse über den genauen Einfluss.^[77]

b) *Komplexgeometrie und Verbrückung:*

Die Verbrückung der Liganden hat zwei wesentliche Einflüsse auf die Polymerisationseigenschaften und damit auf das entstehende Polymer. Zum einen werden die Liganden in eine feste Struktur um das Metallzentrum gezwungen, sie können so nicht mehr rotieren. Man erhält einen Komplex, in dem sich das katalytisch aktive Zentrum jedes Moleküls durch eine identisch chemische Umgebung und somit auch durch ein identisches Reaktionsverhalten auszeichnet („Single Site Catalyst“). Der zweite Einfluss ist der sogenannte Öffnungswinkel des Metallocens. Dieser wird durch die Verbrückung deutlich größer als bei unverbrückten Komplexen. Als Folge davon wird die Polymerisation von sterisch anspruchsvolleren α -Olefinen ermöglicht.^[27] Durch die gezielte Wahl einer geeigneten Brücke kann so der Öffnungswinkel, bzw. die Coordination Gap Aperture Angle (CGA)^[187] (vgl. Exkurs: Strukturelle Betrachtungen der Gruppe 4 Metallocene) genau auf die Bedürfnisse des zu erzeugenden Polymers eingestellt werden.

Exkurs: Strukturelle Betrachtungen von Gruppe 4 Metallocenen

Um die strukturellen Unterschiede verschiedener Metallocenderivate zu beschreiben und objektiv vergleichen zu können wurden eine Vielzahl verschiedener Strukturparameter definiert. Die Anwendung dieser Parameter ist jedoch nicht immer generell sinnvoll und es muss von Fall zu Fall entschieden werden, welcher Parameter zum Vergleich mit anderen Metallocenstrukturen verwendet werden kann. Im Folgenden wird eine Auswahl der wichtigsten Strukturparameter kurz vorgestellt und deren Vor- und Nachteile vor allem in Hinblick auf die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten unverbrückten Metallocenderivate diskutiert.

Bite Angle β . Ein häufig in der metallorganischen Chemie verwendeter Strukturparameter ist der sogenannte Bite Angle β . Im Fall der Metallocenkomplexe ist dieser definiert als der Winkel, in dem die beiden Cp-Liganden (bzw. deren Derivate) zueinander stehen (Abbildung 20).^[188] Dieser Winkel ist aus röntgenkristallographischen Daten zwar leicht zu bestimmen, jedoch wirkt sich die Tatsache, dass die Größe der Substituenten am Cp-Ring keinen großen Einfluss auf den Winkel besitzt nachteilig auf die Verwendung zum strukturellen Vergleich verschiedener Komplexe aus. So erkennt man zwar deutliche Unterschiede in den Bite Anglen von unverbrückten und verbrückten Metallocenen, sowie in den Bite Anglen von Metallocenen verschiedener Verbrückungen, die Einflüsse der anderen Substituenten sind jedoch nur gering. Daher sagt dieser Winkel wenig über den tatsächlich zur Monomerkoordination vorhandenen Platz am Metallzentrum aus.

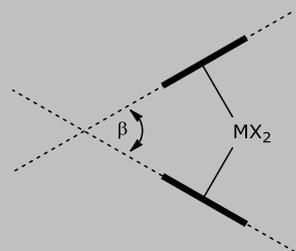


Abbildung 20. Bite Angle β .

Bending Angle γ . Der Bending Angle (auch: Bent Angle) ist definiert als der $\text{Cp}_{\text{Centroid}}\text{-M-Cp}_{\text{Centroid}}$ -Winkel und gibt somit ein Maß für die Abweichung dieses Winkels von den idealen Winkeln von 109° im Tetraeder an (Abbildung 21).^[188] Auch hier ist der Einfluss verschiedener Substituenten nur gering.

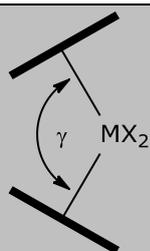


Abbildung 21. Bent Angle γ .

Tilt Angle τ . Der Tilt Angle gibt die Abweichung des Winkels zwischen der Cp-Liganden-Ebene und dem Metallzentrum vom idealen 90° Winkel, wie er beispielsweise vom Ferrocen eingenommen wird, an.^[188, 189]

$$\tau = \frac{(\gamma - \alpha)}{2} \quad , \text{ mit } \gamma = \text{Bending Angle}$$

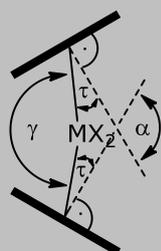


Abbildung 22. Tilt Angle τ .

Nachteilig ist, dass dieser Winkel keine Auskunft über den tatsächlich vorhandenen Platz am Zentralatom aussagt.

Ring Slippage Angle θ . Der Ring Slippage Angle ist definiert als die Verschiebung des Cp-Centroiden vom Zentrum der normalen Ringebene, welche aus einer Kombination des Bending Angles und des Bite Angles berechnet werden kann.^[190, 191]

$$\theta = \frac{1}{2}[\beta + \gamma] - 90^\circ$$

Der Ring Slippage Angle beeinflusst die elektronenschiebenden Eigenschaften des Cp-Rings durch die Veränderung der Überlappung zwischen den Metall- und den Ligandenorbitalen. Er gibt allerdings keine Auskunft über den vorhandenen Reaktionsraum am Zentralatom.

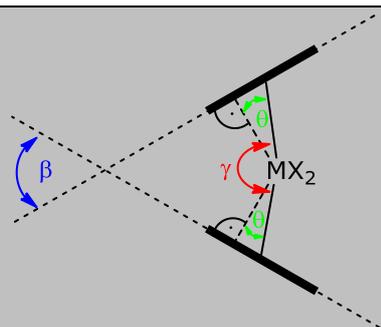


Abbildung 23. Ring-Slippage Angle θ .

TOLMAN Cone Angle.^[192] Der TOLMAN-Kegelwinkel wurde von TOLMAN zur Erklärung katalytischer Studien mit verschiedenen phosphin- und phosphithaltigen Nickelkomplexen entwickelt. Der Winkel ist definiert als die Summe der Winkel zwischen der Kegellachse und dem jeweiligen Kegelmantel der n unsymmetrischen Gruppen eines Liganden multipliziert mit zwei (Abbildung 24).

$$\kappa = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\kappa_i}{2}$$

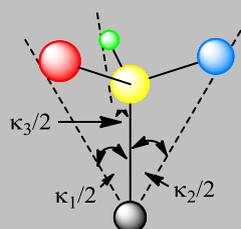


Abbildung 24. TOLMAN Cone Angle.

Zur Berechnung des TOLMAN Cone Angle eines substituierten Cp-Liganden wird zunächst der Winkel zwischen der Kegellachse und dem Kegelmantel jedes Substituenten der fünf Kohlenstoffatome bestimmt, um anschließend nach oben angegebener Formel in den Kegelwinkel einzugehen. Neben dem Kegelwinkel mit dem Zentralatom als Kegelspitze kann so auch der Cone Angle des Liganden mit dem Zentrum des Cp-Rings als Kegelspitze bestimmt werden. Diese Methoden wurden auch zur Bestimmung der Kegelwinkel einfach substituerter Cp-Komplexe benutzt (Abbildung 26).^[188]

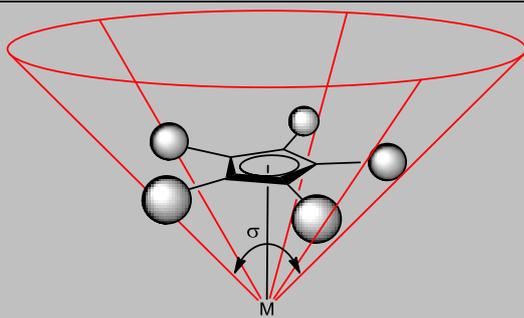


Abbildung 25. TOLMAN Cone Angle σ eines Metallocenkomplexes mit dem Metallzentrum als Ursprung des Winkels.

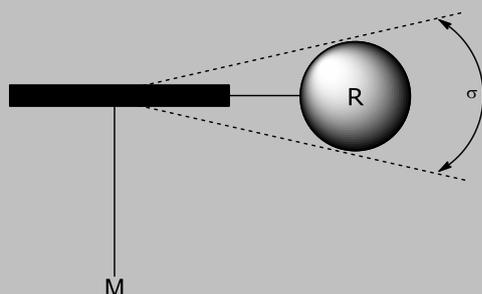


Abbildung 26. Bestimmung des Cone Angles in einem substituierten Cp-Liganden mit dem Mittelpunkt des Cp-Rings als Ursprung des Winkels.

Unter der Annahme einer freien Rotation der Cp-Einheit ergibt sich im Fall der Metallüberkappten Cone Angle für jeden Substituenten an jeder Position eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20%.^[188] Somit lässt sich der Durchschnittskegelwinkel für einen n-substituierten Ring des Schemas $C_5R_nH_{5-n}$ wie folgt berechnen:

$$\sigma_1 = \frac{5-n}{5} \lambda + \frac{n}{5} \mu$$

mit λ = Kegelwinkel für C_5H_5 und μ = Kegelwinkel für C_5R_5 .

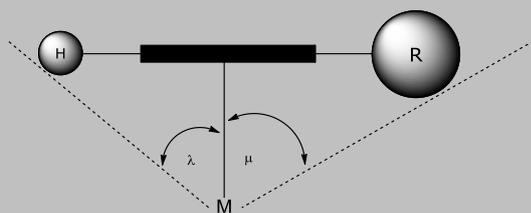


Abbildung 27. Bestimmung des gemittelten Cone Angles in unsymmetrisch substituierten Metallocenen.

Co-ordination Gap Aperture (cga). Das Konzept der Koordinationsabstandsöffnung wurde von BRINTZINGER *et al.* als eine Methode zur einfachen Bestimmung der sterischen Zugänglichkeit des aktiven Metallzentrums eingeführt.^[187, 193] Die *cga* bestimmt den tatsächlich vorhandenen Raum, in dem sich ein Monomermolekül (oder eine andere LEWIS-Base) dem polymerisationsaktiven Metallzentrum annähern kann. Sie ist definiert als der größtmögliche Winkel, der zwischen zwei Ebenen, welche die inneren VAN-DEER-WAALS-Radien der β -Substituenten des fünfgliedrigen Rings des *ansa*-Metallocen Kom-

plexes tangieren und gleichzeitig durch das zentrale Metallatom verlaufen, aufgespannt wird (Abbildung 28). Dabei sind die Substituenten so orientiert, dass der *cga* sein Maximum erreicht.

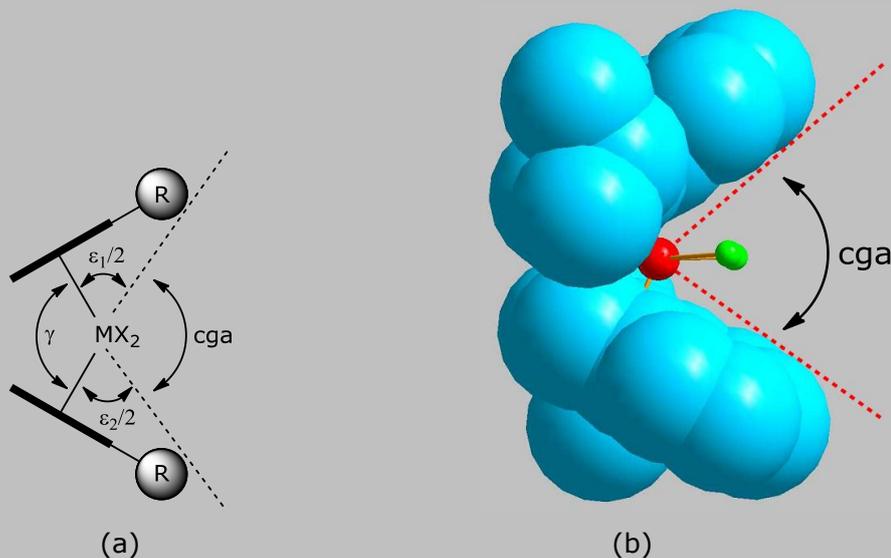


Abbildung 28. CGA, (a) in einem geometrischen Modell, (b) in einem Kalotten-Modell eines auf einem Inden basierenden Metallocens.

Wie bereits erwähnt, wurde der *cga* ursprünglich für *ansa*-Metallocene entwickelt, in denen die Anordnung der Liganden durch den Einbau einer Brücke fixiert wurde. Bei unverbrückten Metallocenen muss man jedoch in gewissem Maße von einer Rotation der Liganden um die Cp_{Centroid}-M-Bindung ausgehen. Die Wahl eines bestimmten β-Substituenten zur Bestimmung des *cga* ist daher nicht möglich. JANIÁK *et al.* lösten dieses Problem indem sie den Kegelwinkel des Cp-Liganden in das *cga*-Konzept integrierten (Abbildung 28 a).^[189] Bei einem bekannten Bending Angle γ kann der *cga* eines symmetrischen, fünffach substituierten Cp-Komplexes folgendermaßen berechnet werden:

$$cga = 360^\circ - \frac{\varepsilon_1}{2} - \frac{\varepsilon_2}{2} - \gamma$$

wobei ε_1 und ε_2 den Kegelwinkeln der beiden Cp-Liganden und γ dem Bending Angle entspricht.

Für gemischte Liganden des Typs C₅R_{5-n}R'_n kann der Kegelwinkel ε_i näherungsweise folgendermaßen berechnet werden:

$$\varepsilon_i = \frac{(5-n)}{5} \varepsilon + \frac{n}{5} \varepsilon'$$

wobei ε und ε' die Kegelwinkel der jeweiligen symmetrischen, fünffach substituierten Cp-Liganden darstellen.

Zu beachten bleibt, dass von einer freien Rotation der Cp-Liganden ausgegangen wird. Ob dies auch bei höher substituierten Liganden oder beim Ersatz der Chloridliganden der Katalysatorvorstufe während der Polymerisation durch die wachsende Polymerkette zutrifft, darf bezweifelt werden.

Co-ordination Gap Apperture Obliquity Angle (cgao). Betrachtet man einen Metallocenkomplex entlang der Winkelhalbierenden der beiden σ -gebundenen Liganden, so ergibt sich die in Abbildung 29 dargestellte Sichtweise. Zeichnet man die Co-ordination Gap in diese Darstellung ein, so fällt auf, dass die Ebene, die die Winkelhalbierende des Cp-M-Cp-Winkels bildet, gegenüber dem Co-ordination Gap leicht verdreht ist. Ein positives Vorzeichen des Co-ordination Gap Apperture Obliquity Angle bedeutet hierbei eine Verdrehung der Winkelhalbierenden gegenüber dem Co-ordination Gap im Uhrzeigersinn, während eine Verdrehung entgegen dem Uhrzeigersinn durch ein negatives Vorzeichen ausgedrückt wird.

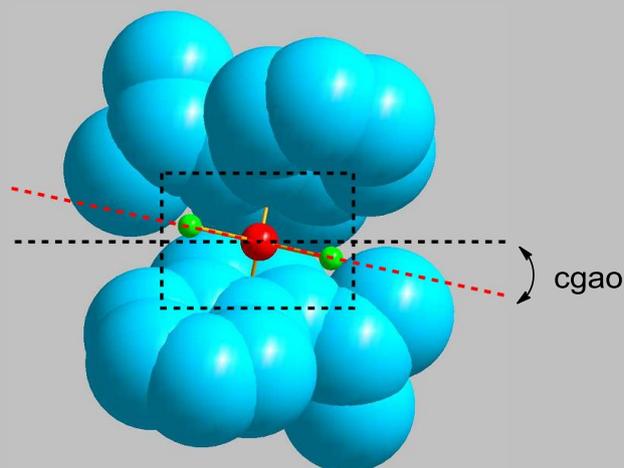


Abbildung 29. Co-ordination gap aperture obliquity angle.

Dieser Winkel kann definitionsgemäß nur bei C_2 -symmetrischen Komplexen auftreten. C_5 -symmetrische Komplexe weisen keinen Co-ordination Gap Apperture Obliquity Angle auf, besitzen jedoch einen sogenannten Co-ordination Gap Kink Angle.^[187]

Lateral Extension Angle. Der Lateral Extension Angle gibt den Winkel wieder, der durch zwei Ebenen gebildet wird, die wie beim cga durch das Metallzentrum verlaufen, welche aber auch die VAN-DER-WAALS-Radien zweier α -Substituenten auf jeder Seite des Komplexes tangential berühren.^[188] Daher bezieht sich diese Strukturangabe zwangsläufig auf verbrückte Metallocene.

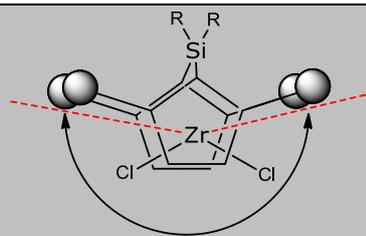


Abbildung 30. Lateral Extension Angle.

Die sterischen Einflüsse eines Liganden werden in der Regel durch drei Strukturparameter wiedergegeben: den Metall-Cp-Abstand, den Bending Angel und den Biting Angel. Verallgemeinert lässt sich sagen, dass die Zugänglichkeit eines Metallzentrums durch Vergrößerung des Metall-Cp-Abstands, Verkleinerung des Bending Angels und Vergrößerung des Biting Angels verbessert wird. Jede Änderung der Komplexstruktur bedingt auch immer eine Veränderung der elektronischen Verhältnisse im Molekül. Eine Variation des Cp-M-Cp'-Winkels führt beispielsweise immer zu einer veränderten Überlappung der einzelnen Orbitale und bedingt so die elektronischen Verhältnissen im Komplex. Auf der anderen Seite ist die Cp-M-Bindungslänge immer abhängig von den elektronischen Eigenschaften des Cp-Liganden, welche wiederum Einfluss auf die Struktur des resultierenden Komplexes haben. Es ist allerdings fraglich, wie groß die Auswirkungen der elektronischen Verhältnisse des Liganden auf die Polymerisationseigenschaften des Komplexes sind. In der Regel kann man davon ausgehen, dass die Einflüsse der Komplexstruktur dermaßen groß sind, dass eventuelle elektronische Einflüsse nicht ins Gewicht fallen. Die Polymerisationseigenschaften des Katalysators werden somit praktisch ausschließlich von seiner Komplexstruktur bestimmt. Ferner muss man berücksichtigen, dass der erhöhte sterische Anspruch durch den Liganden die Reaktion mit dem Monomer erschwert. Eine Vergrößerung des Cp-M-Cp-Winkels führt z.B. zu einem deutlich besseren Schutz des Metallatoms vor unerwünschten Nebenreaktionen mit Cokatalysatormolekülen oder anderen kationischen Katalysatoren und unterdrückt so Abbruchreaktionen.^[194]

c) **Ligandenstruktur:**

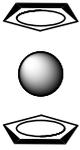
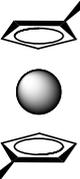
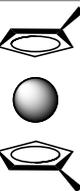
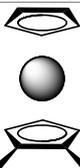
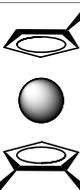
Die Wahl des Liganden hat natürlich einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation. Dominant sind hier die sterischen Effekten, die vor allem bei der Stereoselektivität der Polymerisation eine entscheidende Rolle spielen. Elektronische Effekte der Liganden sind in der Regel nur marginal und praktisch zu vernachlässigen. Das Substitutionsmuster der Liganden beeinflusst neben der Polymermikrostruktur auch das Molekulargewicht des Polymers. Ein Methylsubstituent in 2-Position eines Indenylliganden führt beispielsweise zu einer deutlichen Erhöhung des Molekulargewichts

in Propen-Homopolymerisationen, da es die Kettentransferreaktion zum Monomer wirkungsvoll unterdrückt.^[195-197] Auch Substituenten in anderen Positionen der Indenylgruppe beeinflussen die Polymerisationseigenschaften. Einen Überblick darüber geben zahlreiche Übersichtsartikel.^[77, 158, 184, 198, 199]

Die Polymermikrostruktur ist weitgehend durch die Symmetrie des Katalysators festgelegt.^[77, 158, 198] Aufgrund ihrer chiralen Struktur ist es C_2 -symmetrischen Komplexe möglich hochisotaktische Polymere zu bilden. Der durch den Polymerisationsmechanismus begründete Wechsel der Position der freien Koordinationsstelle nach jeder Monomerinsertion hat bei diesen Komplexen keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Monomerkoordination. Die sterischen Gegebenheiten sind auf beiden Seiten des Komplexes identisch, sodass das Monomer stets die stereochemisch gleiche Koordination bevorzugt. Es werden also nur tertiäre C-Atome mit gleicher stereochemischer Konfiguration gebildet. Man erhält isotaktische Polyolefine.^[158] Komplexe mit C_3 -Symmetrie besitzen eine intramolekulare Spiegelebene. Verläuft diese nur durch das Metallzentrum, sodass die beiden Liganden Spiegelbilder voneinander darstellen, so besitzt der Komplex zwei diastereotope Seiten und produziert ataktisches Polymer. Verläuft die Spiegelebene hingegen durch die Liganden und das Metallzentrum, so besitzt der Komplex zwei enantiotope Seiten und ist in der Lage syndiotaktisches Polymer zu bilden.^[180] Bei C_1 -symmetrischen Katalysatorsystemen findet man eine große Zahl von strukturellen Variationsmöglichkeiten und daraus entstehenden polymeren Produkten. Ein asymmetrisches Katalysatorsystem, bei welchem beispielsweise nur eine Seite des aktiven Metall-Zentrums stereoselektiv bezüglich der Olefininsertion ist, produziert hemiisotaktisches Polypropen.^[200] Andere C_1 -symmetrische Katalysatoren produzieren beispielsweise über einen sogenannten „chain-back-skip“-Mechanismus isotaktisches PP mit isolierten Stereofehlern.^[201]

Eine Zusammenfassung der Einflüsse der Metallocensymmetrie auf die Stereochemie der entstehenden Polymere wurde aus Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen zusammengestellt. Diese Regeln wurden unter dem Namen „EWENS SYMMETRY RULES“ bekannt.^[202]

Tabelle 2. Stereokontrolle als Funktion der Metallocensymmetrie (Ewens Symmetrieregeln).^[77]

Symmetrie	Struktur	Seiten ^a	Polymer
C_{2v} Achiral		A, A Homotop	Ataktisch
C_2 Chiral		E, E Homotop	Isotaktisch
C_s Achiral		A, A Diastereotop	Ataktisch
C_s Prochiral		E, -E Enantiotop	Syndiotaktisch
C_1 Chiral		E, A Diastereotop	Hemi-isotaktisch

^a E = enantioselektive Seite, A = unselektive Seite

3.5.5. Oszillierende Katalysatorsysteme

Eines der bekanntesten unverbrückten Katalysatorsysteme wurde 1995 von COATES und WAYMOUTH vorgestellt.^[203] Hierbei handelt es sich um *Bis*(2-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid [(2-Ph-Ind)₂ZrCl₂], mit dem es möglich ist in der Homopolymerisation von Propen ein isotaktisch-ataktisches Stereoblockcopolymer zu erhalten.^[204] Die Autoren führten das Verhalten des Katalysators auf eine Rotation des Liganden um die Ligand-Metall-Ligand-Achse zurück. Dadurch können die *rac*- und *meso*-Isomere des Komplexes jeweils ineinander überführt werden und so unterschiedlichen Polymermikrostrukturen resultieren (Abbildung 31).

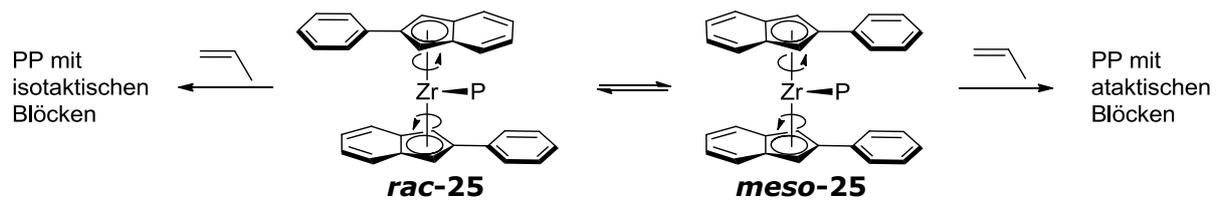


Abbildung 31. Mechanistische Erklärung der oszillierenden Katalysatoren durch WAYMOUTH *et al.*.

Der vorgeschlagene Mechanismus, in dem der Katalysator seine Konformation von einer achiralen zu einer chiralen Form innerhalb eines Zeitintervalls in der Größenordnung der Polymerisationsreaktion wechselt, ist jedoch sehr kritisch zu betrachten. Die bestehenden Zweifel wurden von BUSICO und seinen Mitarbeitern folgendermaßen zusammen gefasst:^[205, 206]

- Tieftemperatur NMR-spektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen lieferten keinen Hinweis auf eine langsame *rac/meso*-Umwandlung.
- Obwohl es bekannt ist, dass bereits kleine Änderungen der Komplexstruktur großen Einfluss auf die Stereoselektivität der Katalysatoren haben, konnte kein klarer Zusammenhang zwischen der Komplexstruktur und der Polymermikrostruktur gefunden werden.
- Verschiedene theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die *rac*- und *meso*-Konformere Energieminima darstellen, welche jedoch nur durch eine Energiebarriere von 2-5 kcal/mol voneinander getrennt sind. Das bedeutet, dass bei der Überführung des einen Konformers in das andere Konformer eine geringere Aktivierungsenergie benötigt wird, als für eine Monomerinsertion (5-15 kcal/mol). Daher ist es schwer vorstellbar, dass die bimolekulare Monomerinsertion um ein vielfaches schneller ablaufen soll als die intramolekulare *rac/meso*-Umwandlung.
- Die erhaltenen Polymere zeichnen sich durch Molekulargewichtsverteilungen aus, welche für homogene Katalysatorsysteme ungewöhnlich breit sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass während der Polymerisation mehr als eine katalytisch aktive Spezies vorliegt.

Um diese Beobachtungen erklären zu können, haben BUSICO *et al.* die komplexen Polymermikrostrukturen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht und anschließend einen Reaktionsmechanismus entwickelt, der erhaltenen Mikrostrukturen erklärt (Abbildung 32).

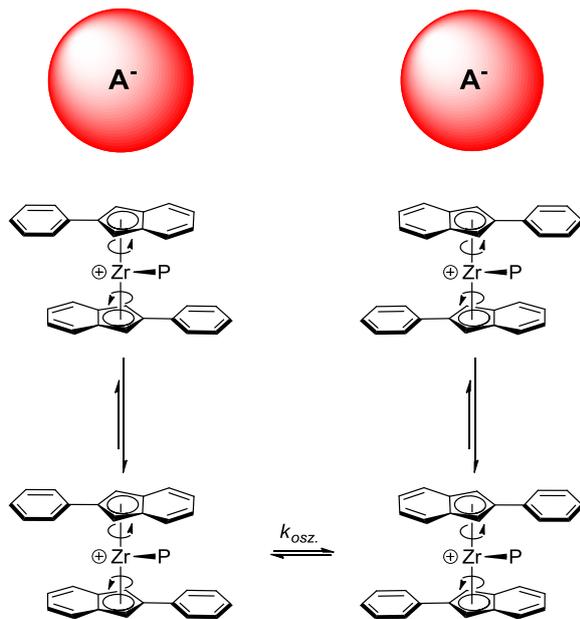


Abbildung 32. Reaktionsmechanismus eines oszillierenden Katalysators **rac-25** nach BUSICO *et al.*.

Das von BUSICO entwickelte Modell geht im Wesentlichen von einem Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen *rac*-Enantiomeren (dem *S,S*- und dem *R,R*-Enantiomer) aus. Diese sind energetisch dem *meso*-Isomer vorzuziehen. Außerdem ist bekannt, dass an *rac*-Isomere mit entgegengesetzter Chiralität auch bevorzugt die unterschiedlichen Halbräume der Monomerenantimere („Enantiofaces“) insertiert werden. Um das Auftreten längerer, einheitlicher Blöcke in einer Polymerkette zu erklären ist es jedoch notwendig, den Komplex in einer Konformation zu fixieren. BUSICO erklärt dies mit einem Cokatalysatoreffekt: die Wechselwirkung mit dem schwach koordinierenden Gegenion friert den Katalysator in einer seiner möglichen Konformationen ein und ermöglicht so einen konsekutiven Monomereinbau. Da die Verwendung unterschiedlicher Cokatalysatoren (MAO, *N,N*-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorophenylborat/TIBA) zu Polymeren mit unterschiedlich hohen isotaktischen Blöcken führt, ist solch eine Wechselwirkung sehr wahrscheinlich. Unterstützt wird diese These ebenfalls durch die unterschiedlichen Taktizitäten, welche bei der Verwendung von Toluol bzw. dem polareren 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel erhalten werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von ERKER *et al.* zeigten, dass unter Polymerisationsbedingungen nur eines der beiden Isomere vorliegt, auch wenn im Festkörper und bei sehr tiefen Temperaturen beide Isomere nebeneinander vorliegen.^[207] Dies bestätigt einerseits die Ergebnisse von BUSICO *et al.*, zeigt andererseits aber auch, dass die Übertragung der Komplexstruktur eines flexiblen unverbrückten Metallocendichlorids im Festkörper auf die Struktur unter Polymerisationsbedingungen nicht zu vertreten ist.

4. Etheninduzierte Co- und Terpolymerisationen

4.1. Idee und Kenntnisstand

Um die Eigenschaften von Polymeren gezielt steuern zu können ist es häufig notwendig Co- oder Terpolymere aus verschiedenen α -Olefinen herzustellen. Je nach Zusammensetzung des Monomergemischs bzw. des resultierenden Polymers ist es so möglich die Eigenschaften wie den Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperatur, die Zugfestigkeit, die Flexibilität oder die Verarbeitbarkeit zu kontrollieren und gezielt an die Bedürfnisse der Verbraucher anzupassen. Metallocenkatalysatoren zeichnen sich in diesem Zusammenhang dadurch aus, dass sie von einer Vielzahl verschiedener α -Olefine sowohl Homo- als auch Copolymere bilden können. Unterschiede zwischen den einzelnen Monomeren sind hierbei vor allem in der Polymerisationsaktivität und den Einbauraten zu erkennen. Je größer der sterische Anspruch des Monomers ist, desto geringer ist die Polymerisationsaktivität des Katalysators in der Homopolymerisation, bzw. dementsprechend geringer ist auch die Einbaurrate des sterisch anspruchsvolleren Monomers in einem Copolymerisat.

Im Jahr 1989 berichteten HERRMANN *et al.* von der Synthese und den Polymerisationseigenschaften des *ansa*-Zirkonocens $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2](\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **26**.^[208] Die Besonderheit dieses Katalysators liegt darin, dass er zwar Ethen polymerisieren kann, bei der Polymerisation von Propen jedoch keinerlei Aktivität aufweist. Außerdem zeigt der Vergleich mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, dass auch die Polymerisation von Ethen mit deutlich geringerer Aktivität verläuft. Einen Grund für dieses Verhalten findet sich in der Kristallstruktur des von HERRMANN beschriebenen Metallocenkomplexes (Abbildung 33). Diese unterscheidet sich deutlich von den C_2 -symmetrischen *ansa*-Metallocenen **27** des BRINTZINGER-Typs (Abbildung 33). Durch die ungewöhnlich lange Brücke, die die beiden Indenyleinheiten miteinander verbindet, wird der Komplex **26** in eine unsymmetrische Anordnung des Ligandensystems gezwängt. Hierin sind die Indenyleinheiten gegeneinander verdreht. Durch die sterisch anspruchsvolle Brücke und den Indenylliganden, der in Richtung der Winkelhalbierenden der Cl-Zr-Cl-Gruppe zeigt (im Bild der obere Teil des Liganden) ist das katalytisch aktive Zentrum so stark abgeschirmt, dass Propen – im Gegensatz zu Ethen – nicht an das Metallzentrum koordinieren. Die Polymerisation ist nicht möglich.

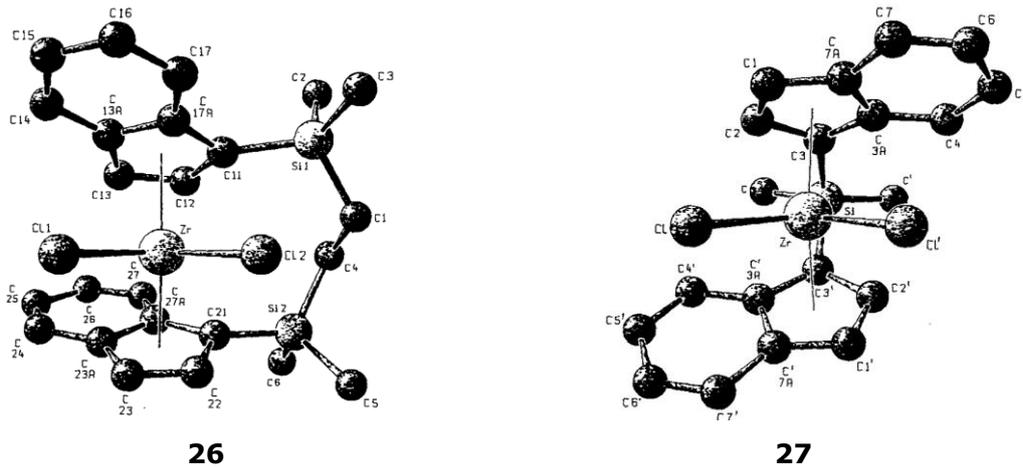


Abbildung 33. Vergleich des $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2)$ -verbrückten *ansa*-Metalloendichlorids **26** vom HERRMANN-Typ (Öffnungswinkel 54°)^[208] mit dem (SiMe_2) -verbrückten *ansa*-Metalloendichlorid **27** vom BRINTZINGER-Typ (Öffnungswinkel 61.8°).^[209]

Die Arbeiten von HOFFMANN sowie WIEDEMANN haben gezeigt, dass auch unverbrückte Katalysatoren ein ähnliches Verhalten aufweisen können.^[210, 211] HOFFMANN hat unverbrückte *rac*-Bis(indenyl)-Komplexe des Zirkoniums und Hafniums mit Alkylsubstituenten in 1- und 2-Position untersucht ($[\text{1-R-2-R}'\text{-Ind}]_2\text{MCl}_2$ [$\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Cy}, \text{R}' = \text{H}, \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{R}' = \text{Me}, \text{M} = \text{Zr}$]). Es konnte beobachtet werden, dass alle untersuchten Katalysatoren zwar in der Lage sind Ethen zu polymerisieren, bei der Polymerisation höherer α -Olefine jedoch nur geringe oder keine Aktivität aufweisen. Überraschenderweise ist eine Copolymerisation von Ethen mit seinen höheren Homologen jedoch möglich und resultiert in einem Polymer, in dem das sterisch anspruchsvollere Monomer isoliert eingebaut wird, während Ethen auch konsekutiv in das Makromolekül insertiert werden kann. Einen ähnlichen Mechanismus haben OLIVA *et al.* für die Copolymerisation von Propen und Styrol mit $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ vorgeschlagen. Auch diese Polymerisation findet nur in Gegenwart von Ethen statt.^[212] WIEDEMANN weitete die Untersuchungen auf 1-Aryl-substituierte *rac*-Bis(indenyl)-Komplexe vom Typ $[\text{1-R-Ind}]_2\text{MCl}_2$ [$\text{R} = \text{Phenyl}, \text{Tolyl}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$] aus und konnte sehr ähnliche Resultate finden. Auch die hier untersuchten Komplexe waren in der Ethen-Homopolymerisation außerordentlich aktiv, während ihre Aktivität in der Homopolymerisation höherer α -Olefine stark absank. Bei geringen Comonomerkonzentrationen war aber auch hier eine etheninduzierte Copolymerisation möglich, bei der das jeweilige Comonomer isoliert eingebaut wird. Insgesamt werden höhere Molekulargewichte erreicht, was mit einer stabilisierenden Wirkung des elektronenschiebenden Arylsubstituenten auf die aktive kationische Spezies erklärt wird. Sowohl WIEDEMANN als auch HOFFMANN berichten außerdem, dass der Wechsel des Metallzentrums von Zirkonium zu Hafnium mit einer Steigerung der Molekulargewichte sowie mit einem Anstieg der Einbauraten des Comonomeren einhergeht.

Komplexe des gleichen Typs wurden auch von ERKER *et al.* sowie von GRIMMER *et al.* untersucht. GRIMMER *et al.* haben verschiedene unverbrückte *Bis*(indenyl)-Derivate vom Typ $[1\text{-R-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ [R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, SiMe₃, Ph, Bz, 1-Naph] und $[2\text{-R-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ [R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, SiMe₃, Ph, Bz, 1-Naph] synthetisiert und charakterisiert.^[213] In Ethenpolymerisationsreaktionen weisen die 2-substituierten Derivate eine geringere Aktivität als die analogen 1-substituierten Derivate auf.^[214] Die Polymerisation höherer Olefine sowie deren Copolymerisation mit Ethen wurde von GRIMMER nicht untersucht. Bei der Betrachtung unverbrückter Indenderivate der Gruppe-4-Metalle, muss man berücksichtigen, dass die Torsions-Energie-Barrieren extrem niedrig sind und somit die Rotation der Liganden entlang der Metall-Cp-Achse nahezu ungehindert stattfinden kann.^[215] Trotzdem konnte gezeigt werden, dass in Lösung in der Regel nur ein bevorzugtes Isomer vorliegt.^[207] ERKER hat sich mit den Torsionsisomeren von 1-substituierten unverbrückten *Bis*(indenyl)-Komplexen befasst.^[216] Generell gibt es drei verschiedene denkbare Torsionsisomere, bei denen man bei einer Substitution in 1-Position der Indenyleinheiten auch noch zwischen den *rac*- und *meso*-Isomeren unterscheiden muss (Tabelle 3).

Tabelle 3. Mögliche Torsionsisomere von Metallocenen des Typs $[1\text{-R-Ind}]_2\text{MX}_2$ nach ERKER *et al.*.

	<i>rac</i>-Isomer	<i>meso</i>-Isomer
Typ A: <i>bis</i> -central:syn		
Typ B: <i>bis</i> -lateral:anti		
Typ C: central/lateral: gauche-like		

Die Nomenklatur dieser Torsionsisomere leitet sich von der Nomenklatur einfach substituierter *Bis*(cyclopentadienyl)-Derivate ab und bezieht sich auf die Ausrichtung der Sechsringe der Indenyleinheiten im Verhältnis zu den zusätzlichen Substituenten X am Metallzentrum. Die beiden racemischen Torsionsisomere vom Typ A und B bilden hierbei

C_2 -symmetrische Moleküle, während das *rac*-Isomer des Typs C lediglich C_1 -Symmetrie besitzt. Alle *meso*-Isomere hingegen sind C_1 -symmetrisch.^[215] Die Ausrichtung der übrigen Substituenten R am Indenyl bestimmen das Vorliegen des jeweiligen *rac*- oder *meso*-Isomers. Metallocene mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten R = klein, mittel, groß bevorzugen eine Konformation in der Reihenfolge *syn* (Typ A), *gauche* (Typ C) und *anti* (Typ B).^[213] Somit ist eine Vorhersage der bevorzugten Konformation eines unverbrückten Komplexes trotz der strukturellen Vielfalt häufig möglich.

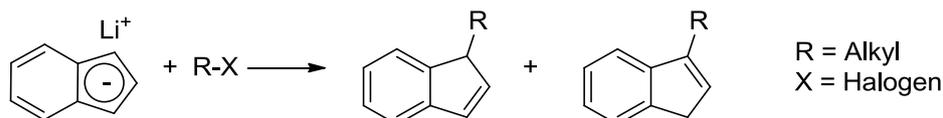
Ausgehend von diesem Kenntnisstand sollen im Rahmen dieser Arbeit zunächst die von HOFFMANN beschriebenen Metallocenkomplexe noch einmal eingehend und systematisch untersucht werden. Anschließend wird das Konzept der unverbrückten Metallocendichloride auf weitere Indenylverbindungen übertragen, welche eine aromatische Substitution in 1-Position des Indenylgerüsts aufweisen, wobei es sich bei den Aromaten um Phenyl- bzw. Ferrocenylreste handelt. Der sterische Anspruch der Liganden wird sukzessive durch weitere Substituenten in 4-, 5- und 6-Position des Indenylliganden erhöht. Außerdem tragen alle Komplexe mit aromatischem Substituenten in 1-Position zusätzlich eine Methylgruppe in 2-Position des Liganden, um in den Propen-Homopolymerisationsreaktionen den β -Hydridtransfer zum Monomermolekül zu unterbinden und so den Kettenabbruch durch Übertragung auf das Propenmonomer zu minimieren.^[195-197]

4.2. Ergebnisse und Diskussion

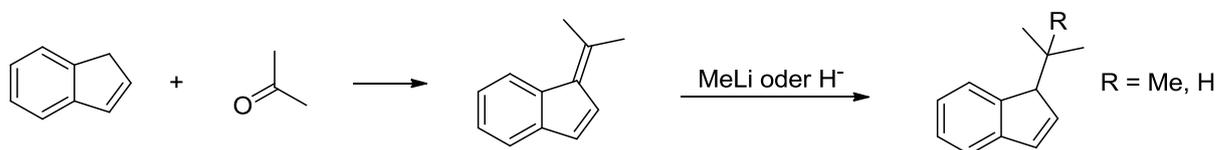
4.2.1. Synthese der Liganden

Zur Synthese substituierter Indenylliganden stehen verschiedene Routen zur Verfügung. Einige der hier beschriebenen Methoden wurden auch zur Synthese der Liganden verwendet.

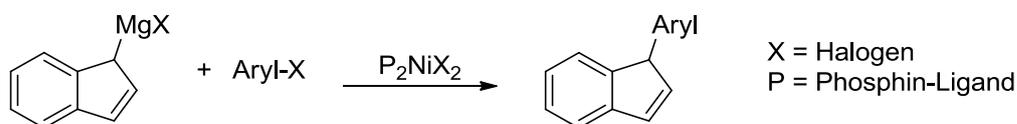
1. Indenylanion + Alkylhalogenid^[217]



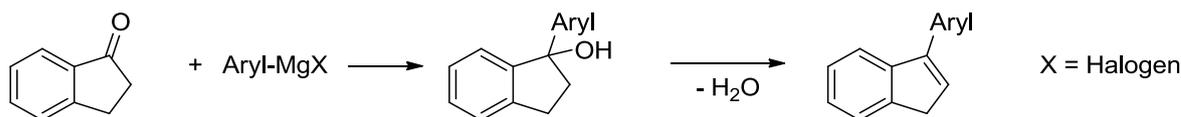
2. Reaktion zum Fulven und anschließende Umsetzung mit Alkyl- bzw. Hydridanion



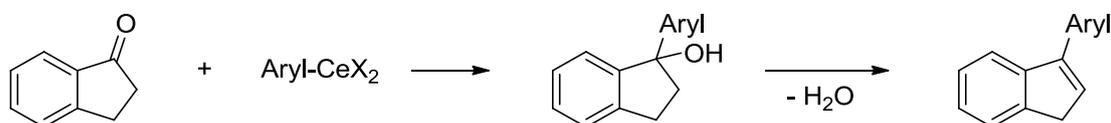
3. GRIGNARD-Kreuzkupplung



4. Indanon + GRIGNARD-Reagens + Wasserabspaltung



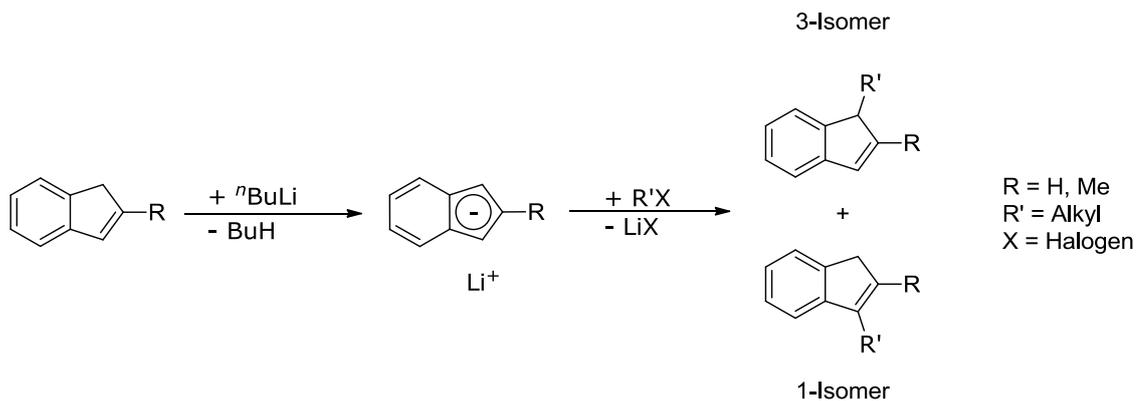
5. Cer-Reagenzien (zur Vermeidung von Nebenreaktionen)^[218]



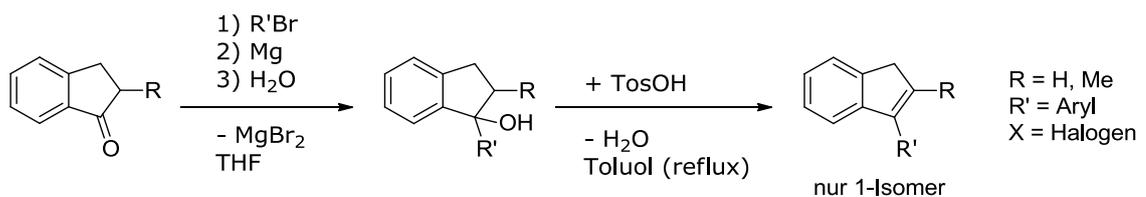
Zur Dehydrierung der in den Syntheserouten 7 und 8 entstehenden Indanole bietet sich eine säurekatalysierte Wasserabspaltung an. Das gewünschte substituierte Inden bildet sich häufig schon bei der sauren Aufarbeitung der GRIGNARD-Reaktion. Abhängig vom Substitutionsmuster des Indenols reicht das Rühren mit wässriger Salzsäure bei Raumtemperatur jedoch nicht immer aus. In der Literatur wird hierzu die Reaktion mit unterschiedlichen Säuren beschrieben. Eigene Versuche haben gezeigt, dass die Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure für die hier durchgeführten Reaktionen die

besten Ergebnisse liefert. Dazu wird das Indanol in Toluol gelöst und mit einer katalytischen Menge der Säure am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird beendet, wenn sich im Wasserabscheider kein Wasser mehr ansammelt. Dies dauert etwa ein bis zwei Stunden. Auf Grundlage der Ergebnisse durchgeführter Testreaktionen wurden für die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ligandensysteme folgende Syntheserouten gewählt:

A) Lithiiertes Inden + Alkylhalogenid: Diese Methode ist besonders für die Synthese einfacher, alkylsubstituierter Indene ausgehend von den kommerziell erhältlichen Edukten 1-Inden und 2-Methylinden geeignet. Man erhält ein Gemisch der 1- und 3-substituierten Indenderivate. Da durch die Deprotonierung im folgenden Syntheseschritt aus beiden Derivaten das identische Lithiumsalz gebildet wird, ist eine Trennung der Isomere nicht notwendig. Sie werden lediglich durch eine Vakuumdestillation gereinigt und als Isomerengemisch weiter verwendet.

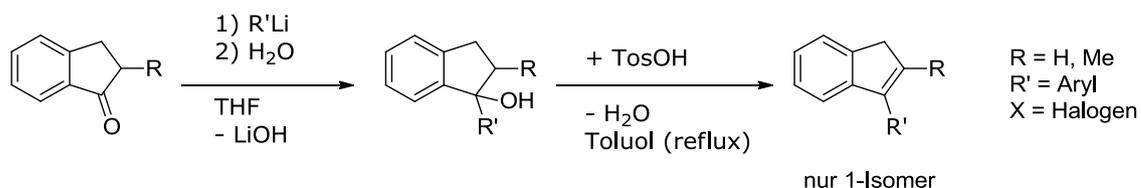


B) Substituiertes Indanon + Aryl-GRIGNARD: Arylhalogenide führen nach der zuvor beschriebenen Methode A nicht zu befriedigenden Ergebnisse, da für diese nucleophile Substitutionen nach S_N2 -Mechanismus nicht möglich sind. Das gewünschte Inden kann durch die Umsetzung des Indanons mit einem Arylmagnesiumhalogenid zum Indanol und anschließende Dehydrierung desselben in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure erhalten werden.



C) Substituiertes Indanon + Lithiumaryl: Während die Verwendung von Aryl-GRIGNARD-Reagenzien in der Regel zu den besten Ergebnissen führt, ist die

Herstellung dieser Magnesium-organischen Verbindungen in einigen Fällen nicht oder nur schwer möglich, da das entsprechende Halogenid nicht immer leicht verfügbar ist. Als Alternative bietet sich eine Deprotonierung mit einem Lithiumorganyl an. Zur Einführung eines Ferrocen-Substituenten wird daher zunächst Ferrocen lithiiert und anschließend mit dem substituierten Indanon umgesetzt und sauer dehydriert.

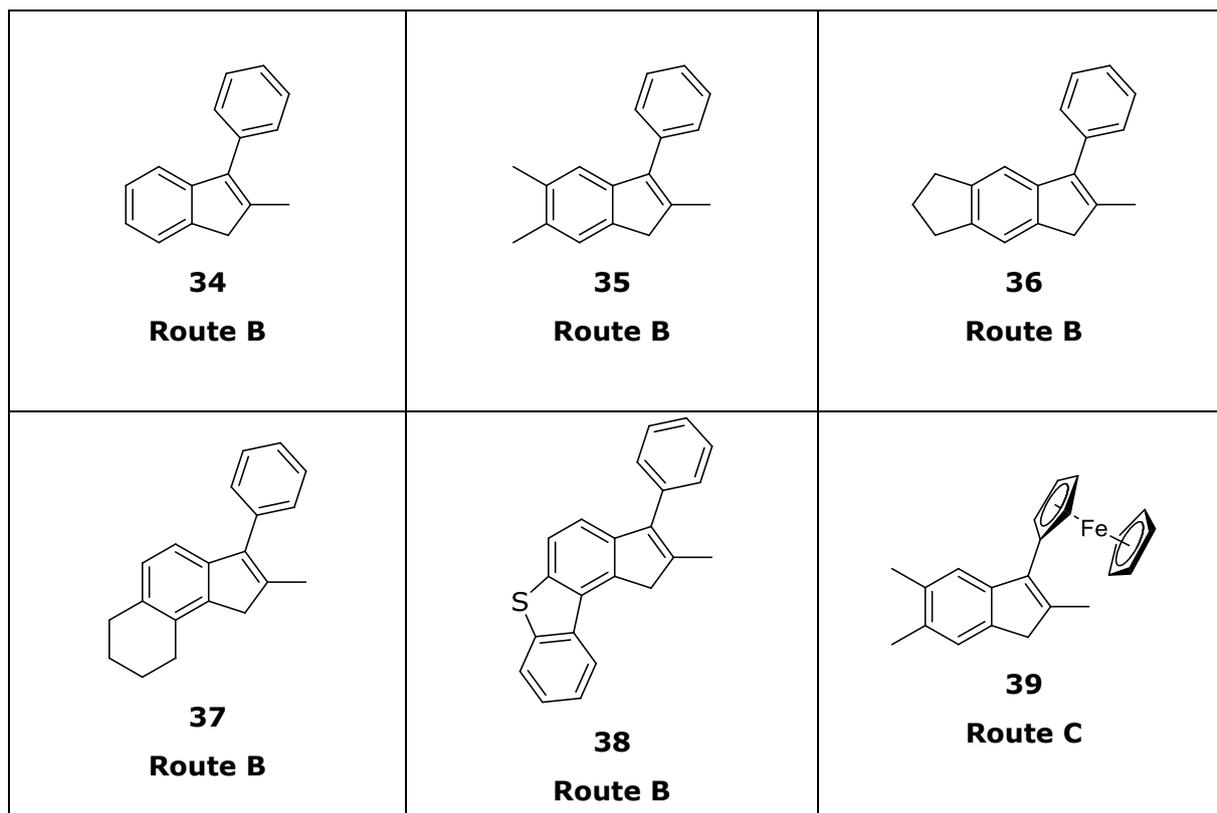


Bei der Lithiierung von Ferrocen ist zu beachten, dass aufgrund der gleichen Reaktivität aller Protonen des Ferrocens auch bei einer Verwendung äquimolarer Mengen des Lithiumalkyls stets ein Produktgemisch von Ferrocen, 1-Lithiumferrocen und 1,1'-Dilithiumferrocen vorliegt. Während das zweifach lithiierte Ferrocen im folgenden Schritt bei der Umsetzung mit dem jeweiligen Keton zu einem verbrückten Indanol führt, ergibt nur die Reaktion mit dem einfach deprotonierten Ferrocen das gewünschte Inden. Dies limitiert die Ausbeuten auf etwa 40%.^[219, 220] Außerdem ist es für die Lithiierung von Ferrocen notwendig ^tBuLi zu verwenden, da ⁿBuLi aufgrund der geringeren Basizität nur zu einer unvollständigen Umsetzung führt.

Die folgende Tabelle liefert einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ligandensysteme sowie über die verwendeten Syntheserouten.

Tabelle 4. Zusammenfassung der dargestellten Indenderivate unter Angabe der gewählten Syntheseroute.

 28^a Route A	 29^a Route A	 30^a Route A
 31^a Route A	 32^a Route A	 33^a Route A



^a Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das jeweilige 3-Isomer abgebildet. Es ist aber zu beachten, dass stets ein Gemisch aus dem 1-Isomer und dem 3-Isomer vorliegt.

4.2.1.1. Darstellung der Indanone (vgl. Syntheseroute B)

Syntheseroute B hat zusätzlich zur einfachen Synthese des arylsubstituierten Indens den weiteren Vorteil, dass die benötigten substituierten Indanone einfach und kostengünstig in einer Eintopfsynthese hergestellt werden können. RIEGER und Mitarbeiter haben diese Synthese ausgehend von substituierten Benzolderivaten und Methacrylsäurechlorid unter Zugaben von LEWIS-Säuren entwickelt (Abbildung 34).^[221, 222]

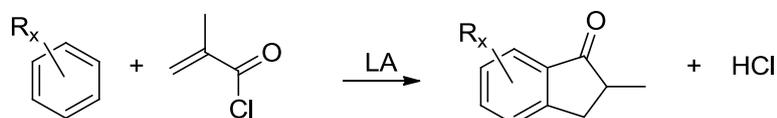


Abbildung 34. Synthese von 2-Methylindan-1-onen nach RIEGER *et al.*.

Mechanistisch handelt es sich hierbei um eine Reaktionskaskade aus einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, gefolgt von einer NAZAROV-Cyclisierung. Der Mechanismus soll im Folgenden am Beispiel der AlCl_3 -katalysierten Reaktion von *o*-Xylol mit Methacrylsäurechlorid erläutert werden. Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung beginnt mit der Reaktion des Methacrylsäurechlorids mit dem Aluminium(III)chlorid, wodurch ein Acyliumion $\text{R-C}\equiv\text{O}^{\oplus}$ gebildet wird (Abbildung 35).^[223] Dieses Acyliumion wird

anschließend vom Aromaten angegriffen. Das Abspalten eines Protons führt zur Rearomatisierung des Systems und zur Bildung des Zwischenprodukts 1-(3,4-Dimethylphenyl)-2-methylprop-2-en-1-on.

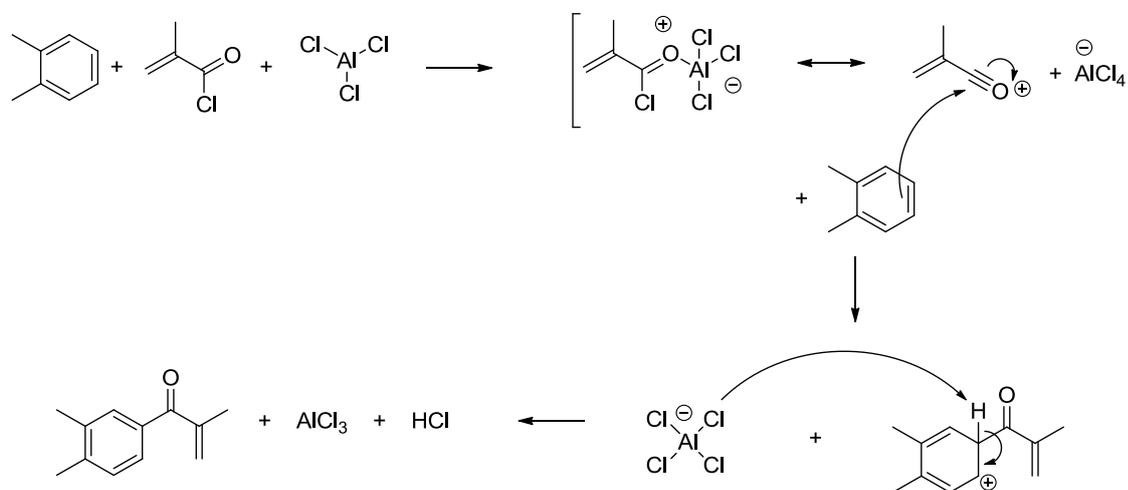


Abbildung 35. Mechanismus der AlCl₃-katalysierten FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von *o*-Xylol mit Methacrylsäurechlorid.

Unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen ist dieses Produkt jedoch nicht stabil und unterläuft direkt einer NAZAROV-Cyclisierung (Abbildung 36). Hierbei handelt es sich um eine säurekatalysierte 4 π konrotatorische elektrozyklische Reaktion.^[223] Eingeleitet wird die Reaktion durch die Anlagerung des AlCl₃ an das Sauerstoffatom des Ketons. Dadurch wird ein konjugiertes System bestehend aus 5 *p*-Orbitalen, die 4 π -Elektronen enthalten, gebildet. In diesem System erfolgt eine konrotatorische Cycloaddition. Durch die anschließende Abspaltung eines Protons und die Rearomatisierung wird das entsprechende Benzolderivat gebildet. Das gewünschte Indan-1-on entsteht in der darauf folgenden Tautomerisierung des Moleküls.

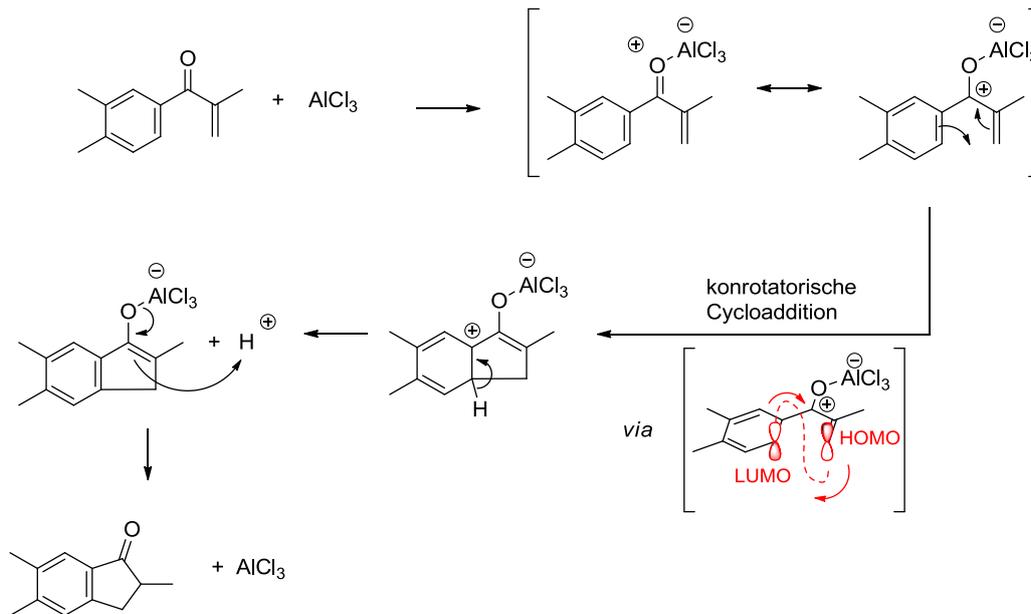


Abbildung 36. Mechanismus der AlCl_3 -katalysierten NAZAROV-Cyclisierung.

Die beschriebene Reaktionskaskade aus FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung und NAZAROV-Cyclisierung funktioniert jedoch nur bei der Verwendung substituierter Benzolderivate. Geht man vom unsubstituierten Benzol als Edukt aus, findet zwar eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung statt, die darauf folgende Cyclisierung ist jedoch aufgrund der deaktivierenden Eigenschaften der eingeführten Carbonylfunktion nur schwer zu bewerkstelligen.^[223] Aus diesem Grund bietet sich zur Synthese unsubstituierter Indenyllderivate die intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung ausgehend von α -Methylhydrozimtsäure an (Abbildung 37). Diese wird zunächst mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt. Unter LEWIS-sauren Bedingungen wird das gewünschte Keton in guten Ausbeuten erhalten.^[224]

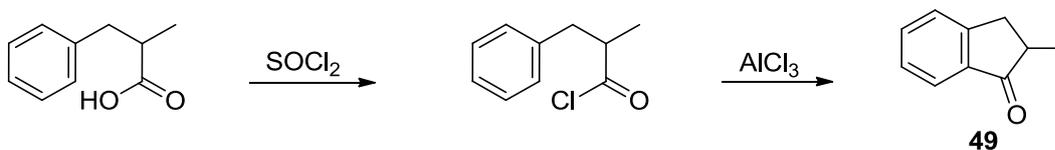
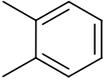
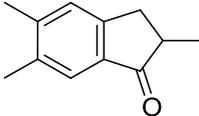
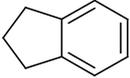
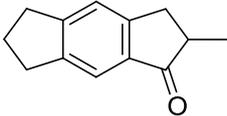
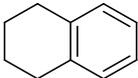
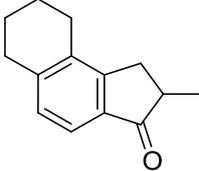
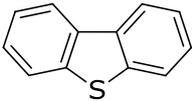
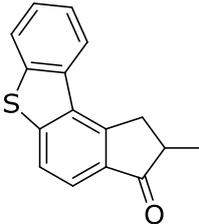
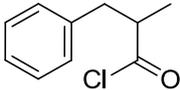
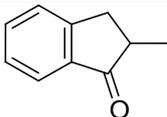


Abbildung 37. Synthese von 2-Methylindan-1-on aus α -Methylhydrozimtsäure.

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Indanone sowie der zur Synthese verwendete Benzolderivate.

Tabelle 5. Synthetisierte Indanonderivate und die verwendeten Benzolverbindungen, die zu deren Synthese eingesetzt wurden.

Verwendetes Benzolderivat	Erhaltenes Indan-1-on
 40	 41
 42	 43
 44	 45
 46	 47
 48	 49

4.2.2. Darstellung der Metallocendichloridkomplexe

Die Edukte der Standardsynthese der Metallocenkomplexe sind die jeweiligen Indenderivate. Diese werden durch die Zugabe von *n*-Butyllithium in Diethylether bei 0 °C deprotoniert. Der lithiierte Ligand wird anschließend durch Waschen mit Pentan gereinigt, in Toluol suspendiert und bei -78 °C mit dem gewünschten Metall(IV)chlorid versetzt. Durch langsames Erwärmen und Rühren des Reaktionsgemischs bei Raumtemperatur erhält man das Metallocendichlorid in guten Ausbeuten.

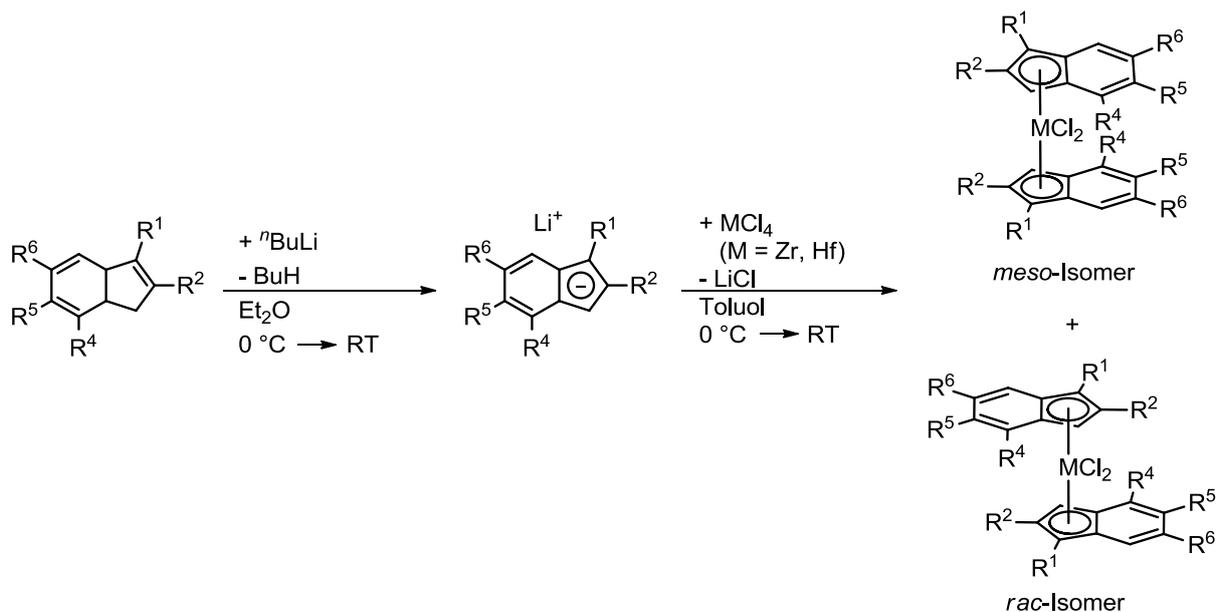
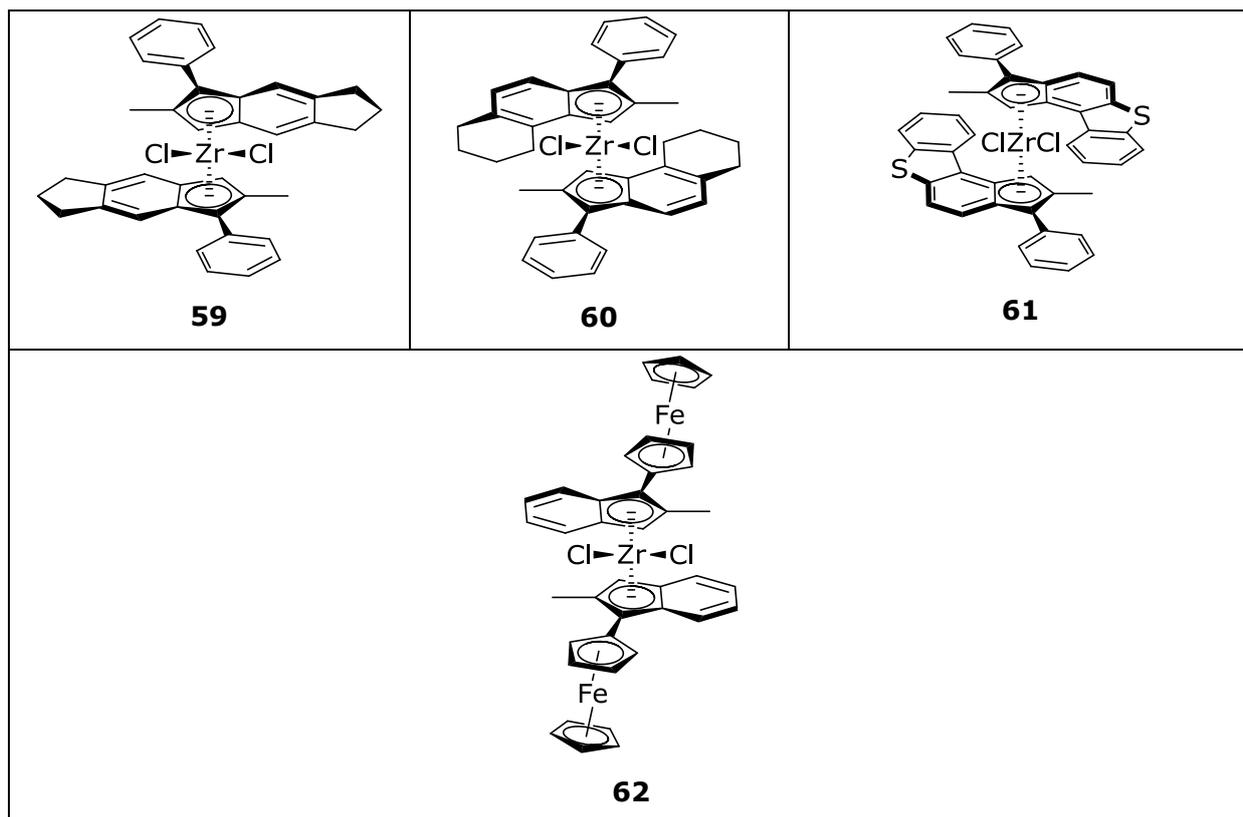


Abbildung 38. Allgemeine Synthese der Metallocendichlorid-Komplexe (M = Zr, Hf; R = H, Me; R' = Alkyl, Aryl).

Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zirkonocen- und Hafnocenkomplexe gibt Tabelle 6.

Tabelle 6. Übersicht der verwendeten Metallocenkomplexe.

<p>50</p>	<p>51</p>	<p>52</p>
<p>53-Zr: M = Zr 53-Hf: M = Hf</p>	<p>54</p>	<p>55</p>
<p>56</p>	<p>57</p>	<p>58</p>



Die hier verwendeten Liganden sind prochiral. Daher entsteht bei der Komplexsynthese stets ein Gemisch aus dem *meso*- und den *rac*-Isomeren. Da das *meso*-Isomer in den Polymerisationsreaktionen aufgrund seiner achiralen Struktur die stereoselektive Monomerinsertion stört, muss es vom *rac*-Isomer getrennt werden. Unterlässt man dies, so erhält man in der späteren Polymerisation stets ein Gemisch zweier Polymere. Eine Aussage über den Polymerisationsmechanismus lässt sich so nur schwer machen.

Die Trennung der Isomere geschieht durch eine fraktionierte Kristallisation, da beide Isomere eine unterschiedliche Löslichkeit in Toluol besitzen. Hierbei gilt, dass in der Regel das *meso*-Isomer besser in Toluol löslich ist. Die *rac*-Isomere können so gezielt auskristallisiert werden. Die besten Ergebnisse der fraktionierten Kristallisation der meisten Komplexe erreicht man, indem das Katalysatorgemisch in Toluol bei etwa 50 °C vorsichtig aufgelöst wird, sodass man eine gesättigte Lösung erhält. Diese bringt man durch langsames Abkühlen und die anschließende Lagerung im Kühlschrank zur Kristallisation. Der zunächst auskristallisierte Feststoff enthält häufig lediglich einen Überschuss des *rac*-Isomeren. Durch wiederholte Kristallisation aus Toluol wird das *rac*-Isomer schließlich isoliert.

Die Löslichkeitsunterschiede der *rac*- und *meso*-Isomere von $\text{Bis}(1\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **51** sind leider so gering, dass eine Trennung beider nicht möglich ist. Dies deckt sich mit literaturbekannten Synthesen dieses Komplexes.^[213] Der Ferrocen-substituierte Komplex **62** besitzt eine ausgesprochen geringe Löslichkeit in Toluol. Dies kann aber zur Trennung

genutzt werden, indem die Isomere wiederholt mit Toluol gewaschen werden. Bereits nach einigen Waschgängen bleibt das *rac*-Isomer als weinroter Feststoff zurück und kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

4.2.3. Charakterisierung der Diastereomere

Die Untersuchung und Charakterisierung der Diastereomere erfolgt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der Symmetrieunterschiede zwischen den zwei C_2 -symmetrischen *rac*-Isomeren und dem unsymmetrischen¹ *meso*-Diastereomer weisen die Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR Spektrum einige Unterschiede auf, welche besonders bei den Protonensignalen in 2- bzw. 3-Position des Indenylliganden (im Folgenden als H^2 bzw. H^3 gekennzeichnet) stark ausgeprägt sind. Dies soll hier am Beispiel für je einen Komplex der 1-Alkyl-Indene und einen der Gruppe der 1-Alkyl/Aryl-2-Methyl-Indene gezeigt werden.

Beispiel 1: (1-Et-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ (52)

Zunächst soll das Gemisch von *rac*- und *meso*-(1-Et-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ untersucht werden (Abbildung 39).

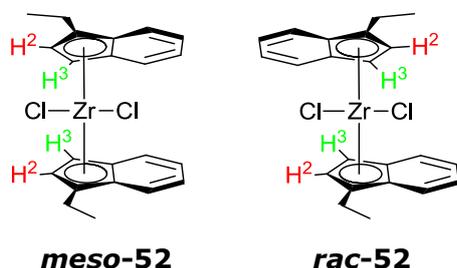


Abbildung 39. Kennzeichnung der H^2 - und H^3 -Protonen in (1-Et-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$.

Das Übersichtsspektrum der ^1H -NMR-Messung ist in Abbildung 40 dargestellt. Im Spektrum des Isomerengemischs erkennt man, dass fast alle Signalsätze doppelt auftreten, nämlich jeweils für das *rac*- und das *meso*-Isomer mit leichten Verschiebungen zueinander. Die deutlichsten Unterschiede in der Verschiebung der Signale treten im Bereich von etwa 5 bis 7 ppm auf. Dieser Bereich entspricht den H^2 - und H^3 -Protonen des Metallocendichlorids (Abbildung 39).

¹ In der Regel geht man bei den *meso*-Diastereomeren von *ansa*-Metallocenen von einer C_5 -Symmetrie aus. Im Fall der hier verwendeten unverbrückten Metallocenkomplexe kann man aufgrund der möglichen Rotation um die Cp-Zr-Cp-Achse aber nicht *a priori* von einer solch hohen Symmetrie ausgehen. Zur genauen Betrachtung benötigt man Kristallstrukturanalysen, welche jedoch nicht auf das Verhalten in Lösung übertragen werden können (Kapitel 3.5.5).

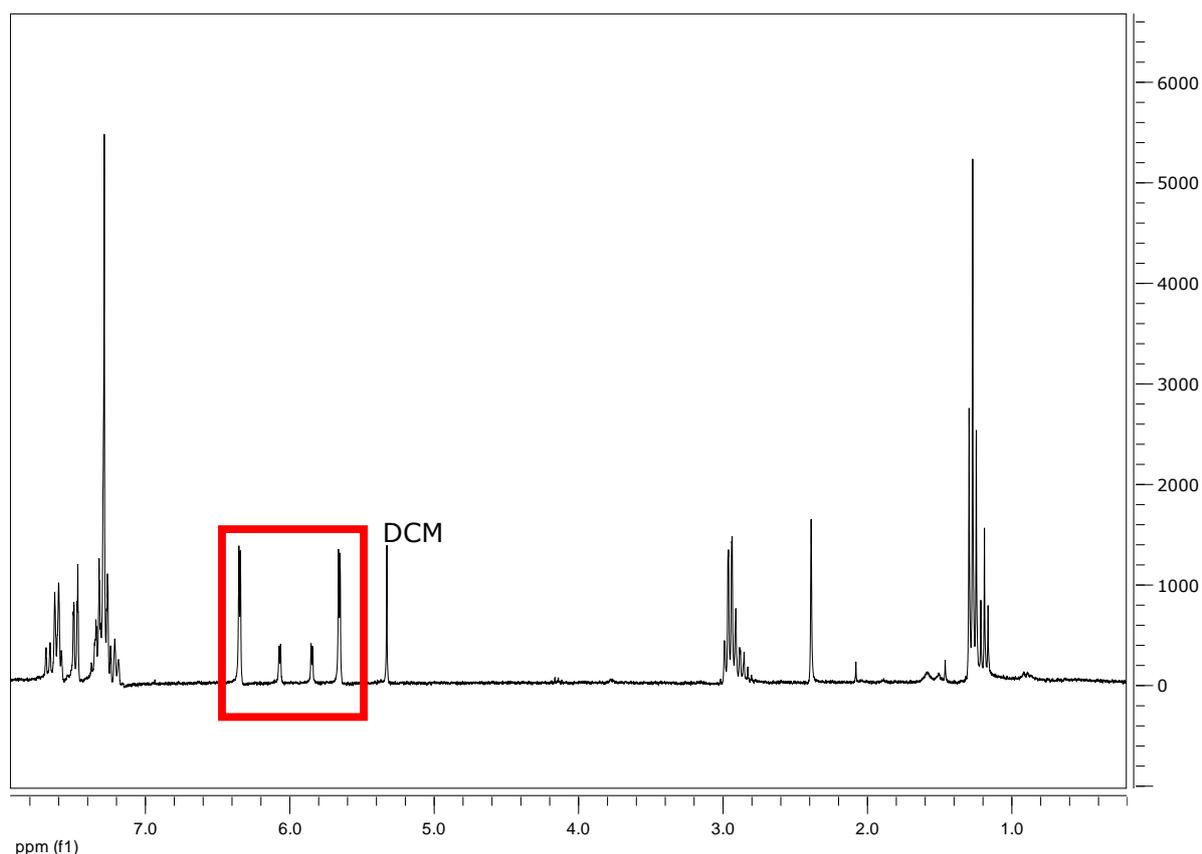


Abbildung 40. ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches von *rac*- und *meso*-(1-Et-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ **52**.

Genauere Betrachtungen dieses Bereichs ermöglichen die Zuordnung der Signale zu den Isomeren (Abbildung 41). Das *rac*-Isomer weist zwei Dublett-Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 6.06 ppm und 5.84 ppm auf. Das tieffeld verschobene Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.1 Hz gehört zu den H^3 -Protonen des C_2 -symmetrischen Komplexes, während das Signal bei 5.84 ppm den H^2 -Protonen zuzuordnen ist und eine Kopplungskonstante von 5.8 Hz aufweist. Das *meso*-Isomer besitzt im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dublett-Signale bei 6.34 ppm und 5.65 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.3 Hz bzw. 5.7 Hz. Die Signale bei 6.34 ppm gehören hierbei zu den H^3 -Protonen des Komplexes, während die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 5.65 ppm den H^2 -Protonen zugeordnet werden können. Das Verhältnis von *rac*- zu *meso*-Isomer beträgt in diesem Beispiel etwa 1:3.5.

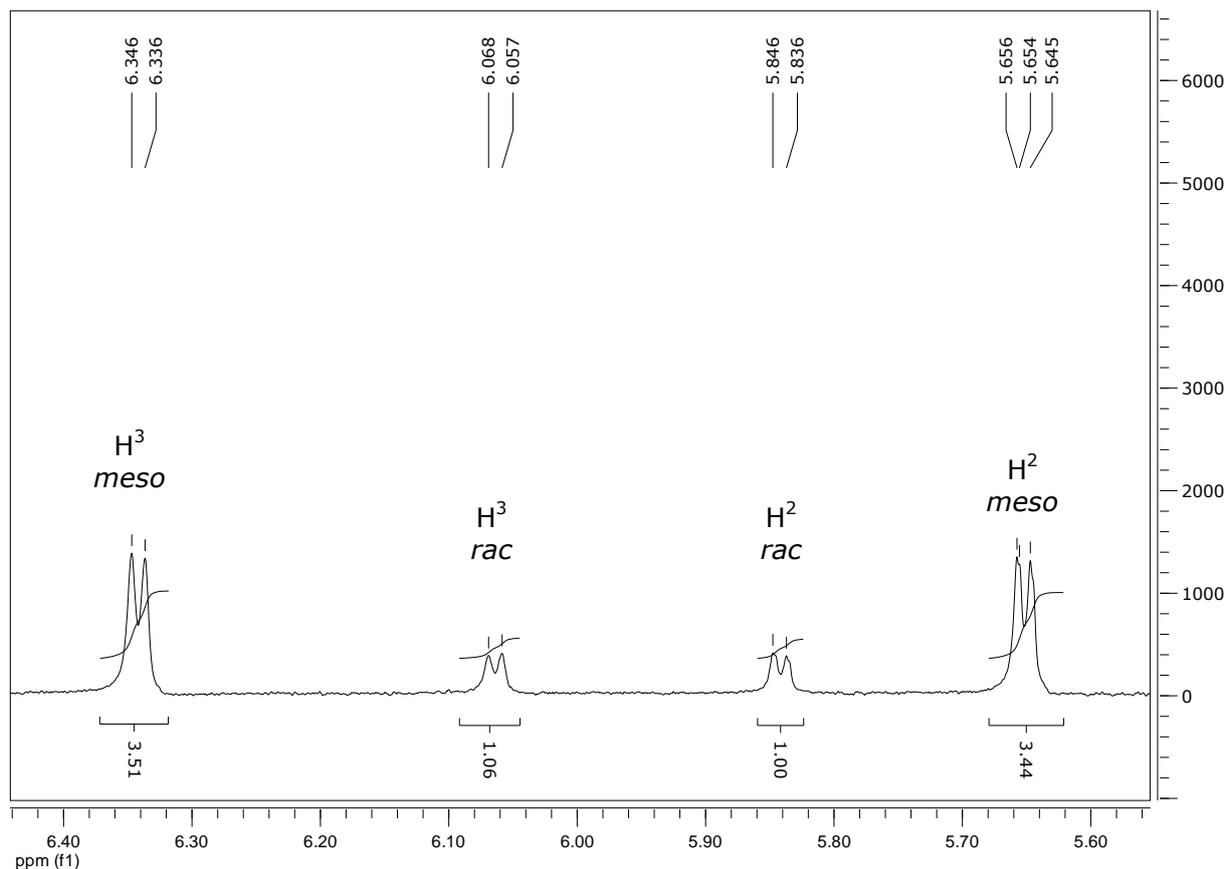


Abbildung 41. Detailausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus dem Bereich der H^2 - und H^3 -Protonen der Metallocene *rac*- und *meso*-(1-Et-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ **52**.

Beispiel 2: (1-ⁱPr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ (**56**)

Als zweites Beispiel dient das Gemisch von *rac*- und *meso*-(1-ⁱPr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ (Abbildung 42).

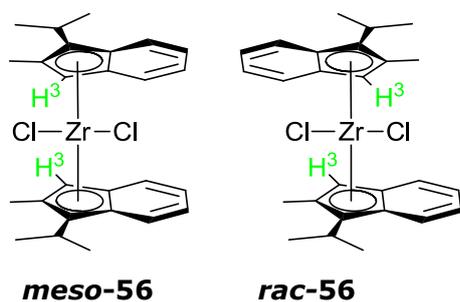


Abbildung 42. Kennzeichnung der H^3 -Protonen in (1-ⁱPr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$.

Auch im Fall des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1-ⁱPr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ zeigt sich deutlich ein doppeltes Auftreten aller Signalsätze (Abbildung 43). Die H^3 -Protonen befinden sich wiederum im Bereich von etwa 5.00 ppm bis 6.5 ppm.

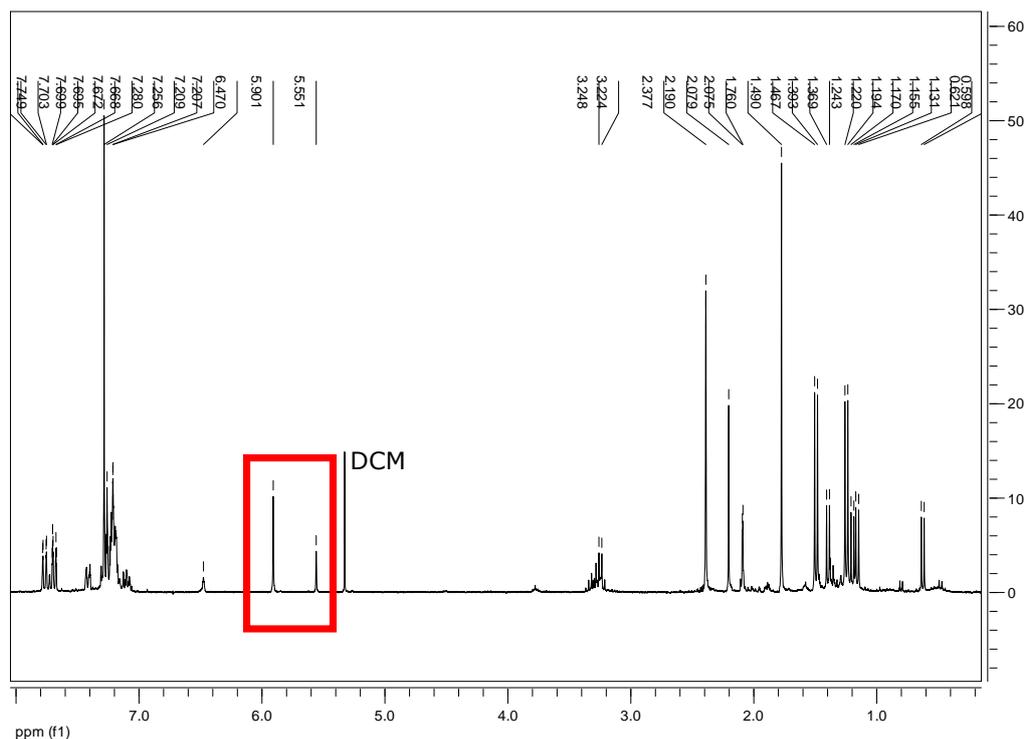


Abbildung 43. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches von *rac*- und *meso*-(1-*i*-Pr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ **56**.

Das Singulett-Signal bei 5.90 ppm ist dem *rac*-Isomer zuzuordnen, während das *meso*-Isomer zu einem weiteren Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.55 ppm führt. Die Isomeren liegen hier in einem Verhältnis *rac*:*meso* von 2.5 zu 1 vor.

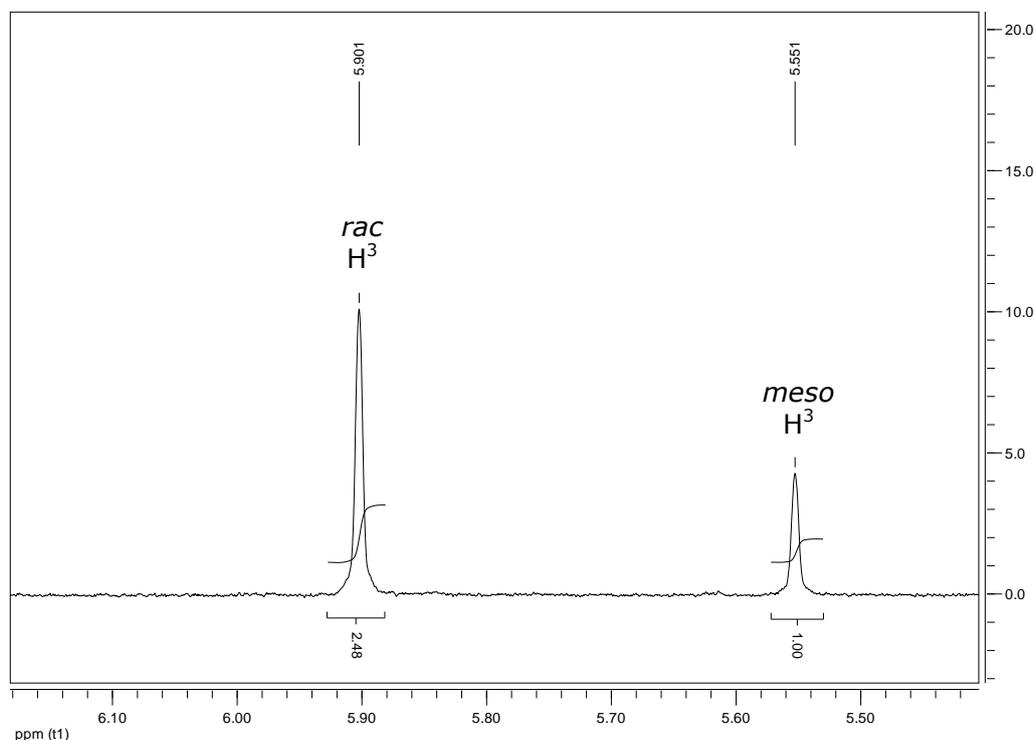


Abbildung 44. Detailausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus dem Bereich der H^2 - und H^3 -Protonen der Metallocene *rac*- und *meso*-(1-*i*-Pr-2-Me-Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ **56**.

4.2.4. Strukturelle Eigenschaften der Metallocendichloride

Wichtige Einblicke in die Eigenschaften der untersuchten Metallocenkomplexe geben die Kristallstrukturen. Hierbei werden die Strukturen von *rac*-(1-Et-Ind)₂ZrCl₂ **52**, *rac*-(1-*i*-Pr-Ind)₂ZrCl₂ **53-Zr**, *rac*-(1-*i*-Pr-Ind)₂HfCl₂ **53-Hf** und *rac*-(1-*i*-Pr-2-Me-Ind)₂ZrCl₂ **56** miteinander verglichen. Betrachtet man die Kristallstruktur von *rac*-(1-Et-Ind)₂ZrCl₂ **52** so erkennt man, dass die Struktur dieses unverbrückten Metallocendichlorids praktisch dem eines *ansa*-Metallocens vom BRINTZINGER-Typ entspricht (Abbildung 45). In dem C₂-symmetrischen Komplex sind die beiden Indenyleinheiten entgegengesetzt zueinander orientiert; die Ethylsubstituenten weisen etwa in Richtung der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels. Nach der von ERKER *et al.* vorgeschlagenen Nomenklatur für die Torsionsisomere von Metallocendichloriden handelt es sich hierbei um das *bis*-lateral:anti Konformer (Tabelle 3).

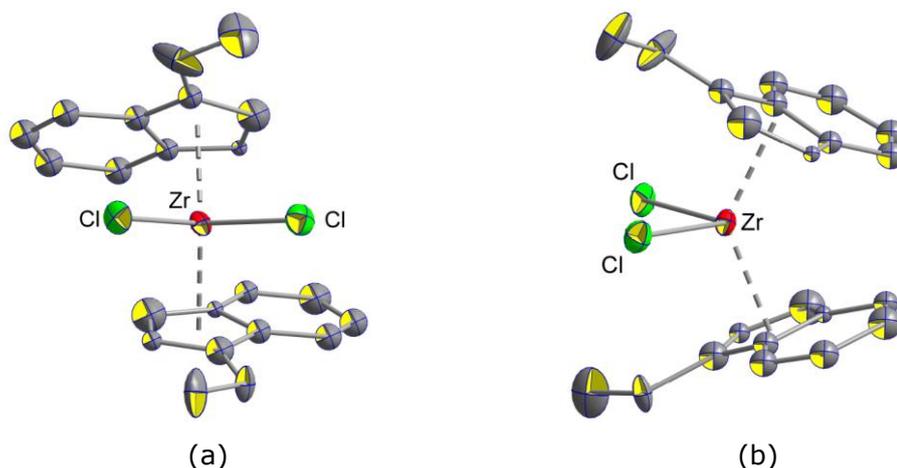


Abbildung 45. ORTEP-Darstellung von *Bis*(1-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid **52**.^[213] (a) Frontalansicht entlang der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels; (b) Seitenansicht. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Einführung eines sterisch anspruchsvolleren Isopropylliganden an Stelle der Ethylgruppe hat einen großen Einfluss auf die Kristallstruktur des korrespondierenden Metallocendichlorids. Wie Abbildung 46 zeigt, sind die Benzylreste der Indenylgruppen in dieselbe Richtung wie die Chloridliganden orientiert. Dementsprechend weisen die Isopropylreste der beiden Liganden nun in entgegengesetzter Richtung. Im Vergleich zu Komplex **52** sind die beiden Liganden im Komplex **53-Zr** um jeweils 90° entgegengesetzt zueinander orientiert. Der Komplex nimmt so eine *bis*-central:syn Konformation ein (Tabelle 3).

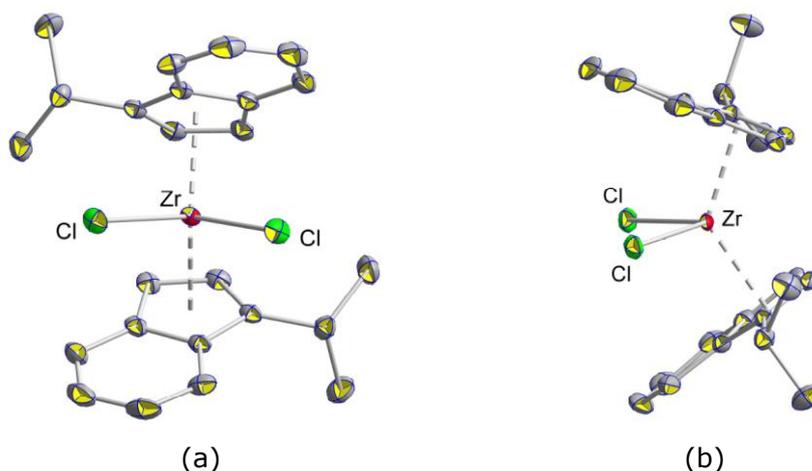


Abbildung 46. ORTEP-Darstellung von *Bis*(1-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid **53-Zr**; (a) Frontalansicht entlang der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels; (b) Seitenansicht. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Einführung eines weiteren Methylsubstituenten in 2-Position im Komplex $(1\text{-}^i\text{Pr-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **56** hat erneut eine drastische Änderung der Struktur zur Folge. Wie Abbildung 47 zeigt, liegt nun wieder eine den *ansa*-Metallocenen ähnliche Kristallstruktur vor. Wie bereits im ethylsubstituierten Komplex **52** nimmt auch **56** im Festkörper die *bis*-lateral:anti Konformation ein (Tabelle 3). Dies spiegelt auch die hohe strukturelle Flexibilität der unverbrückten Metallocenkomplexe wieder: bereits die zusätzlich Substitution durch eine kleine Methylgruppe führt zu einer drastischen Änderung der Komplexstruktur.

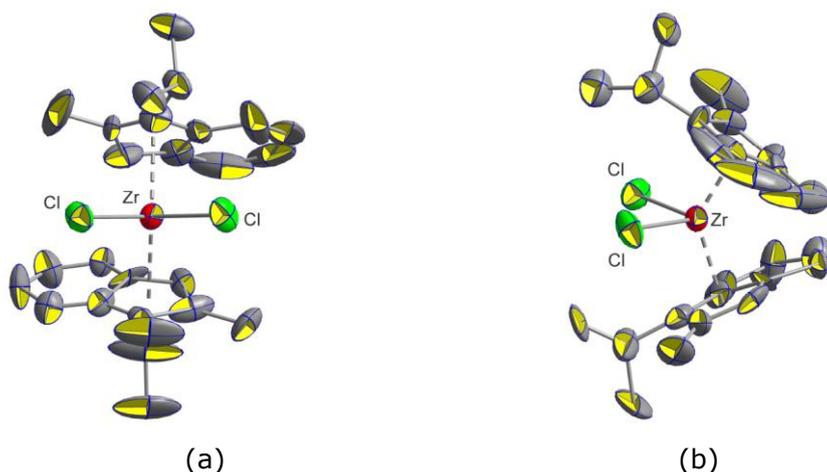


Abbildung 47. ORTEP-Darstellung von *Bis*(1-isopropyl-2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid **56**; (a) Frontalansicht entlang der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels; (b) Seitenansicht. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bei dem vermessenen Kristall handelt es sich um einen Zwillingskristall.

Vergleicht man die Strukturen der äquivalenten Komplexe **53-Zr** und **53-Hf**, so fällt eine sehr deutliche Übereinstimmung beider Verbindungen auf (Abbildung 48). Dies

ist aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem und der praktisch identischen Ionenradien von Zirkonium und Hafnium (Kapitel 3.5.4) zu erwarten.

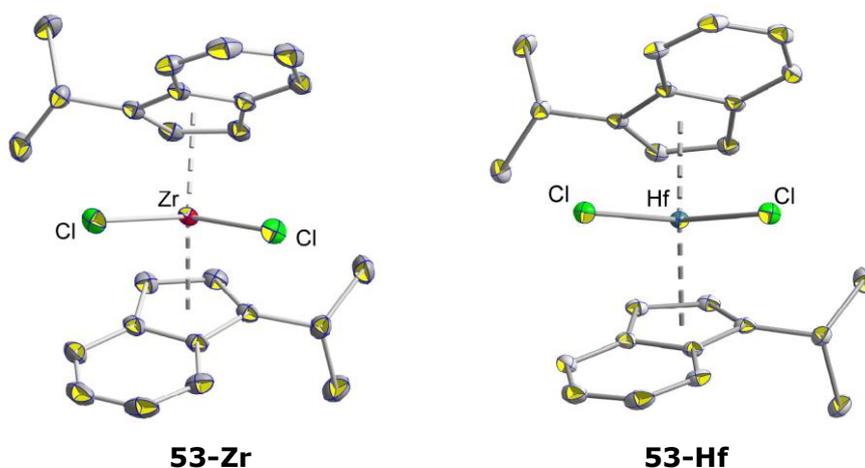


Abbildung 48. Strukturvergleich der beiden Komplexe *Bis*(1-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid **53-Zr** und *Bis*(1-isopropylindenyl)hafniumdichlorid **53-Hf**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Genauere Betrachtungen der Komplexgeometrien zeigen jedoch einige Unterschiede zwischen dem Hafnocen und dem Zirkonocen auf. Während der Metall-Cp-Abstand im Zirkonocen **53-Zr** noch 2.23 Å beträgt, liegt dieser im Falle des Hafnocens **53-Hf** lediglich noch bei 2.21 Å. Dies kann mit der höheren Elektronendichte im Hafnocen erklärt werden. Durch die Lanthanoidenkontraktion besitzt das Hafnium den gleichen Ionenradius wie das Zirkonium. In diesem Volumen muss es aber eine deutlich höhere Anzahl an Elektronen unterbringen. Diese hohe Elektronendichte führt zu einer stärkeren Metall-Kohlenstoffbindung und somit auch zu einer geringeren Hf-Cp-Abstand. Ein Metallocen mit einem geringeren M-Cp-Abstand besitzt zwangsläufig auch einen geringeren Bite Angle. Daher ist es nicht überraschend, dass dieser beim Hafnocen 59.1° beträgt, während das entsprechende Zirkonocen einen Bite Angle von 59.4° aufweist.

Trotz der Vielzahl gängiger Strukturparameter im Bereich der Metallocene (Kapitel 3.5.4), ist es sinnvoll speziell für die hier diskutierten, unverbrückten Metallocenkomplexe einen weiteren Winkel zu definieren. Dieser dient dazu, den Grad der Torsion der beiden Indenylliganden gegeneinander in Bezug auf die Position der beiden σ -gebundenen Liganden des Zentralatoms zu beschreiben. Die Grundlage für die Bestimmung der Winkel bietet die Einteilung der Torsionsisomere nach ERKER *et al.*^[216] Zunächst muss man bei einer gemessenen Komplexstruktur festlegen, welchem der drei Torsionsisomerietypen, *bis*-central:syn, *bis*-lateral:anti oder central/lateral:gauche-like der Komplex zuzuordnen ist. Anschließend zeichnet man eine Linie entlang der Winkelhalbierenden des Cl-M-Cl-Winkels (Abbildung 49, blaue Linien). Nun benötigt man noch eine Ebene im Liganden, im Bezug zu dem ein Winkel gemessen werden kann.

Diese Ebene wird zwischen dem Kohlenstoffatom des Substituenten R, welches in 1-Position direkt an das Indenylgerüst gebunden ist, dem Centroiden des Indenylfünfrings und dem Metallatom aufgespannt (Abbildung 49, rote Linien).

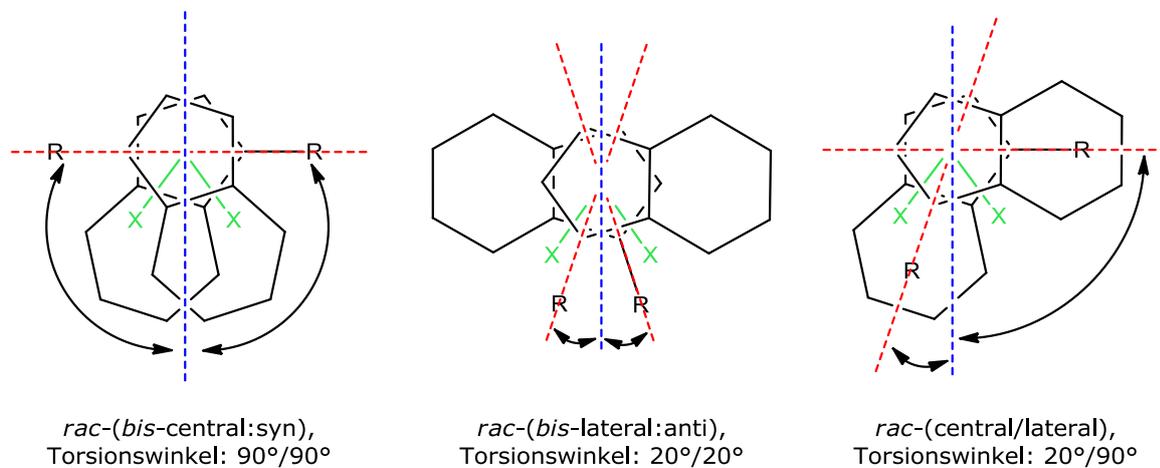


Abbildung 49. Schematische Darstellung der Ermittlung des Ligandentorsionswinkels unverbrückter Metallocenkomplexe.

Die folgende Messung der Winkel sollte stets für beide Liganden durchgeführt werden. Man wählt die kleinsten möglichen Winkel. Zur vollständigen Charakterisierung müssen sowohl die vorliegende Stereoisomerie, die Torsionskonformation und beide Torsionswinkel angegeben werden. Auf diese Weise erhält man ein objektives Maß für die Verdrehung der Liganden gegeneinander sowie gegenüber dem Cl-Zr-Cl-Winkel im Komplex.

Einige wichtige Strukturparameter der vermessenen Komplexe sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Bestimmung der Coordination Gap Aperture (CGA) stellt eine besondere Schwierigkeit dar. Eine völlig freie Rotation der Liganden um die Metal-Cp-Achse ist aufgrund der Größe der hochsubstituierten Liganden mit steigendem sterischen Anspruch zunehmend unwahrscheinlicher. Daher ist zu erwarten, dass die Liganden zu einem gewissen Grad in ihrer Struktur fixiert sind und nur geringe Strukturveränderungen möglich sind. Aus diesem Grund wird ausgehend von der jeweiligen Kristallstruktur der größte Substituent des Liganden im Bereich des Öffnungswinkels als Hindernis zur Monomerkoordination angesehen. Anschließend wird der zur Koordination zur Verfügung stehende Winkel aus den bekannten Atomabständen und einem VAN-DER-WAALS-Radius des Wasserstoffs von 1.2 Å unter Verwendung des SATZES DES PYTHAGORAS berechnet. Computerprogramme, die genauere Berechnungen ermöglichen, standen dem Autor leider nicht zur Verfügung. Obwohl es sich hierbei um eine grobe Vereinfachung handelt, zeigt sich, dass es deutliche Unterschiede zwischen den Katalysatoren gibt. **53-Zr** und **53-Hf** besitzen erwartungsgemäß sehr ähnliche CGAs, welche außergewöhnlich groß sind. Die Metallocene **52** und **56** sind im Rahmen dieser Berechnungen deutlich stärker sterisch gehindert, wobei **56** mit einem CGA von 28.3 Å den geringsten Öffnungswinkel besitzt.

Tabelle 7. Übersicht einiger wichtiger Strukturdaten der vermessenen Komplexe.

	<i>rac</i> -(1-Et-Ind) ₂ ZrCl ₂ 52	<i>rac</i> -(1- ^{<i>i</i>} Pr-Ind) ₂ ZrCl ₂ 53-Zr	<i>rac</i> -(1- ^{<i>i</i>} Pr-Ind) ₂ HfCl ₂ 53-Hf	<i>rac</i> -(1- ^{<i>i</i>} Pr-2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ 56
Bite Angle	46.008(246)°	59.405(37)°	59.147°	49.526(431)°
Bending Angle	131.981(43)°	128.418(5)°	128.994(1)°	133.779(156)°
Cp-M-Abstand	2.2798(9) Å 2.2024(9) Å	2.2277(5) Å	2.2138(1) Å	2.2458(33) Å
Liganden-torsionswinkel	<i>rac</i> -(bis-lateral:anti): 10.84°/24.56°	<i>rac</i> -(bis-central:syn): 82.25°/84.26°	<i>rac</i> -(bis-central:syn): 84.14°/84.14°	<i>rac</i> -(bis-lateral:anti): 1.82°/10.91°
CGA	45.18 Å	72.39 Å	72.22 Å	28.30 Å

Genauere Daten zu den gemessenen Kristallstrukturen können im kristallographischen Anhang eingesehen werden.

4.2.5. Polymerisationsexperimente

Auf Grundlage der synthetisierten Katalysatoren wurden verschiedene Polymerisationsexperimente durchgeführt. Beginnend mit den Homopolymerisationen von Ethen und Propen werden anschließend deren Copolymerisationsreaktionen untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden jeweils identische Polymerisationsbedingungen gewählt. Schließlich wurden ebenfalls Terpolymerisationsreaktionen durchgeführt. Einen zusammenfassenden Überblick über die Molekulargewichte der erhaltenen Homo- und Copolymere von Ethen und Propen ist in Abbildung 50 wiedergegeben.

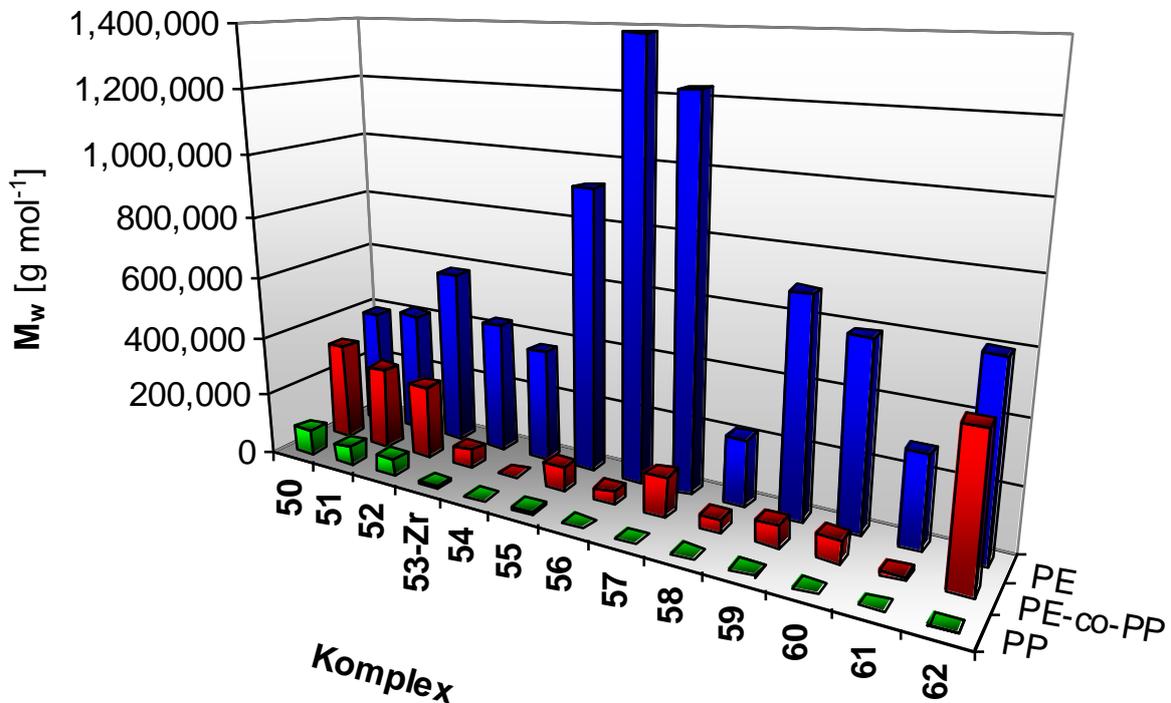


Abbildung 50. Überblick über die erhaltenen Molekulargewichte in den Homo- und Copolymerisationen von Ethen und Propen mit den Komplexen **50** bis **62** (PP: Propen-Homopolymerisation, PE-Co-PP: Ethen/Propen-Copolymerisation, PE: Ethen-Homopolymerisation).

Aus der grafischen Darstellung der Molekulargewichte der Homo- und Copolymerisationsexperimente sind die deutlichen Unterschiede zwischen den Homopolymeren und den Copolymeren, aber auch zwischen den Homopolymerisationsreaktionen von Ethen und Propen, leicht ersichtlich. Generell besitzen die erhaltenen Ethen-Homopolymere die höchsten, die Propen-Homopolymere die niedrigsten Molekulargewichte. Überraschen mag zunächst, dass die Molekulargewichte der Copolymere häufig deutlich über denen der Propen-Homopolymere liegen, obwohl bei der Polymerisation ein Ethen:Propen-Verhältnis von 1:2 verwendet wurde. Dies lässt sich jedoch mit dem vorgeschlagenen Polymerisationsmechanismus erklären (Kapitel 4.2.8).

Auch die Polymerisationsaktivitäten unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Monomer und dem Substitutionsmuster der Komplexe deutlich. Wie die grafische Darstellung zeigt, haben die Katalysatoren in der Ethen-Homopolymerisation die höchste Aktivität (Abbildung 51). Beim Wechsel zum sterisch anspruchsvolleren Propen bricht die Aktivität aller Komplexe deutlich ein. Die Aktivitäten in der Ethen/Propen-Copolymerisation liegen zwischen denen der beiden Homopolymerisationen.

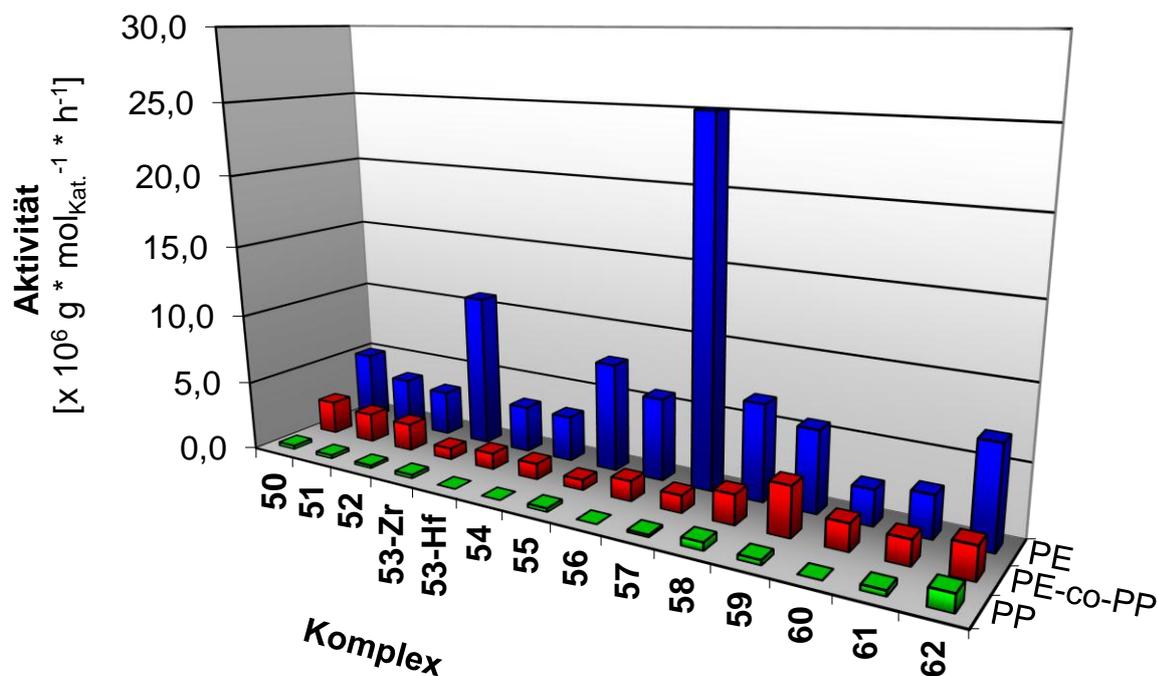


Abbildung 51. Überblick über die Polymerisationsaktivitäten in den Homo- und Copolymerisationen von Ethen und Propen mit den Komplexen **50** bis **62** (PP: Propen-Homopolymerisation, PE-Co-PP: Ethen/Propen-Copolymerisation, PE: Ethen-Homopolymerisation).

Im Folgenden werden die einzelnen Ergebnisse in kleineren Gruppen zusammenfassend diskutiert. Um einen besseren Überblick zu erhalten und Trends in den Ergebnissen deutlicher zu erkennen, werden die beiden Homopolymerisation und die Copolymerisation gemeinsam betrachtet. Zunächst werden dazu die Zirkonocenkomplexe **50** bis **56** untersucht, bei denen vor allem die unterschiedlichen sterischen Ansprüche einen Einfluss auf die Polymerisation haben. Im zweiten Teil werden die Komplexe **56** bis **62** gemeinsam diskutiert. Abschließend werden die Polymerisationsergebnisse der beiden strukturell identischen Komplexe **53-Zr** und **53-Hf** vergleichend betrachtet.

Fraglich ist, in wie weit elektronische Einflüsse bei den hier untersuchten Katalysatoren eine Rolle spielen. Die verwendeten Substituenten sind allesamt Alkyl- bzw. Arylderivate, bei denen die Änderung der elektronischen Eigenschaften auch immer eine starke Änderung der sterischen Eigenschaften des Liganden nach sich zieht. Letztere haben in der Regel gravierenden Einfluss auf die Komplexstruktur, während die

Änderungen der Elektronenstruktur das Polymerisationsverhalten nur vergleichsweise gering beeinflussen. Es ist daher davon auszugehen, dass Änderungen im sterischen Anspruch des Liganden solch massiven Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysators haben, dass der mögliche Einfluss der elektronischen Eigenschaften des Liganden nicht ins Gewicht fällt.

4.2.5.1. Diskussion der Polymerisationsergebnis der Zirkonocene 50 bis 56

Allgemeine Betrachtungen

Zur Diskussion der Polymerisationsergebnisse werden zunächst die Molekulargewichte der Homo- und Copolymere, welche unter Verwendung der Zirkonocendichloride **50** bis **56** erhalten wurden, betrachtet. Eine Zusammenfassung der jeweiligen analytischen Daten in Abhängigkeit vom verwendeten Monomer ist in den Tabellen 9 bis 11 angegeben. Eine grafische Darstellung der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere ist in Abbildung 52 dargestellt.

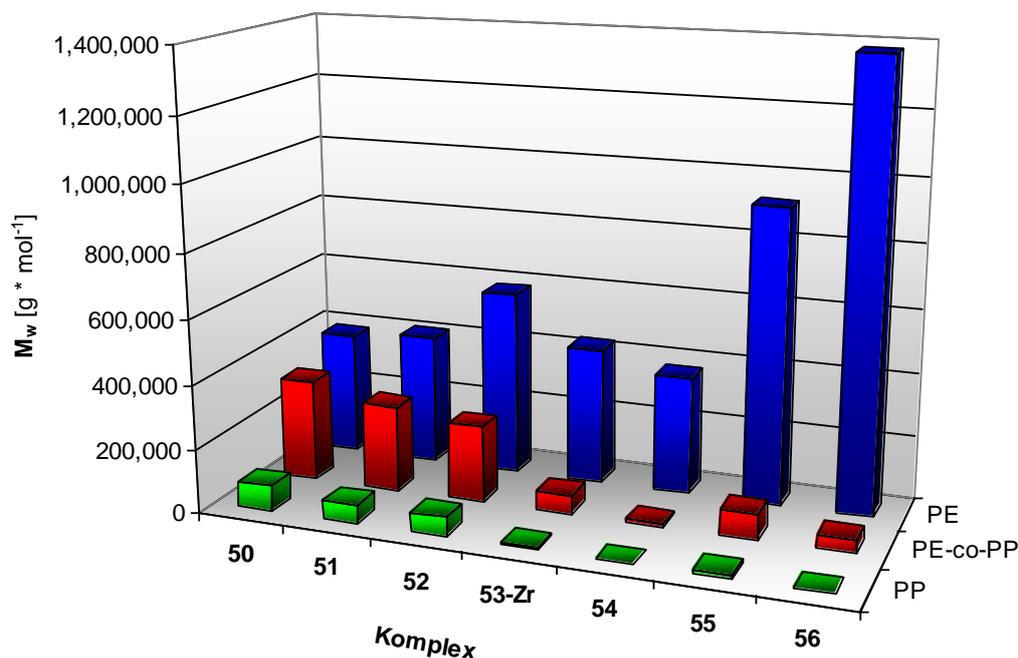


Abbildung 52. Grafische Darstellung der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere aus der Ethen-Homopolymerisation (PE), Propen-Homopolymerisation (PP) und Ethen/Propen-Copolymerisation (PE-co-PP) unter Verwendung der Komplexe **50** bis **56**.

Vergleicht man die Veränderungen der Molekulargewichte, die mit den verschiedenen Katalysatoren erhalten wurden, so ist zunächst kein eindeutiger Trend ersichtlich (Abbildung 52). Auffällig ist bei näherer Betrachtung jedoch, dass der Verlauf der Messwerte von Komplex **50** hin zu Komplex **56** für die Propen-Homopolymerisation

und die Ethen/Propen-Copolymerisation nahezu parallel ist. Die Werte der Molekulargewichte der Ethen-Homopolymere entwickeln sich hingegen beinahe gegenläufig und steigen mit wachsendem sterischen Anspruch der Komplexliganden an. Dies deutet darauf hin, dass sich die Ethen- und Propen-Homopolymerisation mechanistisch deutlich voneinander unterscheiden. Außerdem scheint die Copolymerisation stärker vom Propen als vom Ethen beeinflusst zu werden. Die ermittelten Werte der Homopolymerisationen sind deutlich höher als die von HERRMANN *et al.* berichteten Daten für den Komplex **26** (Ethenpolymerisation: $M_w = 480,000$ g/mol, Aktivität = $6.5 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mmol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Propenpolymerisation: kein Polymer).^[208] Der BRINTZINGER-Komplex **27** liefert hingegen niedrigere Molekulargewicht, jedoch mit deutlich höheren Aktivität (Ethenpolymerisation: $M_w = 260,000$ g/mol, Aktivität: $36,900 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mmol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Propenpolymerisation: $M_w = 79,000$ g/mol, Aktivität: $1,940 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{mmol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).^[225]

Im Vergleich der grafischen Darstellung der Polymerisationsaktivitäten der Komplexe **50** bis **56** ist deutlich zu erkennen, dass die Werte für die Ethen-Homopolymerisation mit Abstand am höchsten sind (Abbildung 53). Die Aktivitäten der Propen-Homopolymerisation liegen auf einem annähernd gleich bleibenden, wenn auch sehr geringem Niveau. Die Copolymerisationsreaktionen beider Monomere findet mit Aktivitäten statt, die deutlich höher sind, als die der Propen-Homopolymerisation. Auffällig ist, dass diese beim Gang durch die Reihe der Komplexe häufig parallel zu den Werten der Ethen-Homopolymerisation verläuft. Die Aktivität der Katalysatoren in der Copolymerisation scheint demnach eher vom Mechanismus der Ethenpolymerisation als von dem der Propenpolymerisation beeinflusst zu werden.

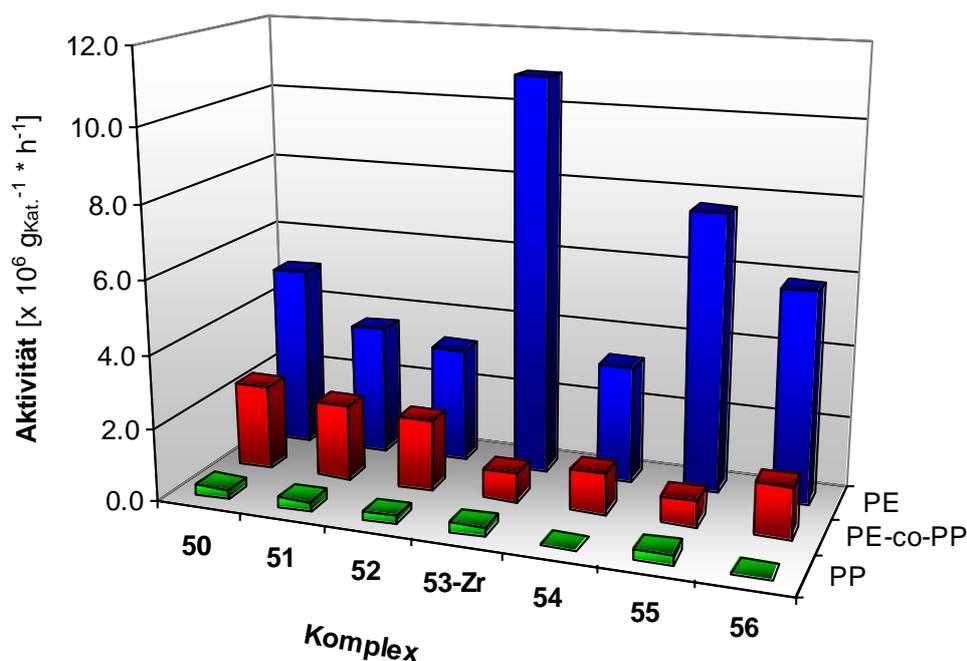


Abbildung 53. Grafische Darstellung der Aktivitäten der Komplexe **50** bis **56** in der Ethen-Homopolymerisation (PE), der Propen-Homopolymerisation (PP) und der Ethen/Propen-Copolymerisation (PE-co-PP).

Die Homopolymerisation von Ethen mit den Komplexen 50 bis 56

Betrachtet man die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethenproben, so ist zunächst festzustellen, dass diese mit Werten von 370,000 g/mol bis hin zu beinahe 1,400,000 g/mol eine große Bandbreite abdecken. Die Molekulargewichte, welche mit den Komplexen **50** bis **54** erhalten werden, sind, verglichen mit denen der Komplexe **55** und **56**, annähernd gleichbleibend. Dies deutet darauf hin, dass die Änderungen der sterischen Effekte dieser Komplexe durch die Substituenten in 1-Position nur wenig Einfluss auf die Insertion des Ethens haben. Auffällig ist das Molekulargewicht des mit Komplex **55** erzeugten Polyethens. Aufgrund des Substitutionsmusters ist ein Molekulargewicht in der Größenordnung der mit den Komplexen **53-Zr** und **54** erzielten Werte zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, ist zu vermuten, dass Komplex **55** während der Polymerisation eine Molekülstruktur einnimmt, welche sich deutlich von denen der übrigen Verbindungen unterscheidet. Leider konnten keine für die Röntgenkristallographie geeigneten Einkristalle erhalten werden. Auch Komplex **56** liefert Polyethylen mit auffällig hohem Molekulargewicht. Dies ist mit dem zusätzlichen Methylsubstituenten in 2-Position des Indenylliganden zu erklären. Es ist bekannt, dass dieser Substituent in *ansa*-Metallocenen den Kettenabbruch durch die Übertragung auf sterisch anspruchsvollere α -Olefine wie Propen effektiv unterbindet.^[195,196] Im Fall des kleineren Ethens ist die Übertragung allerdings in der Regel möglich.^[197] Im hier vorliegenden Komplex ist jedoch davon auszugehen, dass der Propagierungsschritt deutlich schneller ist, als eine mögliche Übertragung der Polymerkette auf ein Ethenmolekül. Ferner darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Komplex **56** gegenüber **Zr-53** eine deutlich veränderte Komplexstruktur aufweist, in der das Zentralatom durch andere Gruppen abgeschirmt wird. Dies ermöglicht dem Ethen eine erleichterte Koordination an das Metall. Der Einfluss der Methylgruppe ist in Kombination mit den veränderten strukturellen Gegebenheiten im Komplex **56** sogar so groß, dass das erhaltene Polymer ein mehr als dreimal höheres Molekulargewicht aufweist, als das Polymer des analogen Komplexes **53-Zr**, dem diese Methylgruppe fehlt.

Tabelle 8. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Ethen-Homopolymerisation durch die Komplexe **50 - 56**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität [$\times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Mw [g/mol]	PDI
50	[Ind]	Zr	5.01	390,000	1.3
51	[1-Me-Ind]	Zr	3.57	410,000	2.4
52	[1-Et-Ind]	Zr	3.20	580,000	2.6
53-Zr	[1- ⁱ Pr-Ind]	Zr	10.90	430,000	3.2
54	[1- ^t Bu-Ind]	Zr	3.23	370,000	4.5
55	[1-Cy-Ind]	Zr	7.65	920,000	2.9
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	5.82	1,380,000	2.0

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Katalysatorkonzentration: $1.67 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Der Vergleich der Polymerisationsaktivitäten zeigt, dass die Einführung eines Substituenten in 1-Position des Indenylliganden zunächst einen negativen Einfluss im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **50** hat. Mit steigendem sterischen Anspruch sinkt die Aktivität der Komplexe **50** bis **52** deutlich ab. Mit dem beschriebenen Wechsel der Struktur durch die Einführung eines Isopropylsubstituenten in Komplex **53-Zr** (Kapitel 4.2.4) geht ein deutlicher Anstieg der Aktivität einher, der auf eine gute Zugänglichkeit des Zentralatoms zurückgeführt werden kann. Während Komplex **55** erwartungsgemäß eine Aktivität im selben Bereich wie Komplex **53-Zr** aufweist, ist der niedrige Wert für Komplex **54** mit dessen stärkeren sterischen Abschirmung zu erklären. Durch das anspruchsvolle Substitutionsmuster dieses Komplexes (zusätzlicher Methylrest im *tert*-Butylsubstituenten im Vergleich zum Isopropylrest des Komplexes **53-Zr**) ist davon auszugehen, dass die Aktivierung des Katalysators nur schwierig und daher unvollständig stattfindet. Die Kombination von TIBA und Borat ist nicht in der Lage, alle Komplexmoleküle in die katalytisch aktive Spezies zu überführen. Somit trägt nur ein Teil der Komplexmoleküle zur gemessenen Aktivität bei und resultiert so in einem vergleichsweise niedrigen Wert. Komplex **56** zeigt wiederum eine etwas höhere Polymerisationsaktivität als Komplex **54**, auch wenn sie etwa nur halb so hoch ist, wie die des einfach isopropylsubstituierten Komplexes **53-Zr**. Die hohen erhaltenen Molekulargewichte und die vergleichsweise guten Aktivitäten der Komplexe **55** und **56** sind ein Hinweis darauf, dass diese Moleküle eine Struktur einnehmen, die einen guten Zugang zum Zentralatom erlaubt. Dies ermöglicht eine gute Aktivierung mittels TIBA/Borat und ebenso einen guten Zugang der Monomermoleküle zum katalytisch aktiven Zentrum.

Die Homopolymerisation von Propen mit den Komplexen 50 bis 56

Die Polymerisationsdaten der Propen-Homopolymerisation zeichnen sich zunächst dadurch aus, dass sowohl die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere als auch die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren sehr niedrig sind. So konnten in den Reaktionen der Komplexe **54** und **56** keine Polymere isoliert werden. Die Komplexe **53** und **55** resultieren lediglich in oligomeren Produkten. Da diese Werte sich nicht mit denen der Ethen-Homopolymerisation decken, ist dieser Effekt auf den erhöhten sterischen Anspruch des Propens und nicht etwa auf eine ineffektive Aktivierung der Komplexe zurück zu führen.

Die Molekulargewichte der Polypropenproben nehmen in der Reihenfolge der Komplexe **50** bis **52** ab. Dies ist mit dem steigenden sterischen Anspruch der Komplexe zu erklären. Die Monomerkoordination wird durch die Substituenten am Liganden behindert; die Reaktion wird verlangsamt und ein Kettenabbruch wird wahrscheinlicher.

Dies führt zu niedrigeren Molekulargewichten. Beim Wechsel vom ethylsubstituierten Komplex **52** zum isopropylsubstituierten Komplex **53-Zr** fällt ein starker Rückgang des Molekulargewichts des erhaltenen Polymers um beinahe 85% auf. Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, findet hier auch ein Wechsel der Komplexstruktur im Festkörper statt. Das Zentralatom des Komplexes **53-Zr** ist deutlich stärker sterisch abgeschirmt und erschwert so dem im Vergleich zum Ethen sterisch anspruchsvolleren Propen die Koordination. Dies führt zu einem Absinken des Molekulargewichts. Der sterische Anspruch steigt in den Komplexen **54** und **56** weiter an. Diese sind nicht im Stande polymeres Propylen zu bilden, obwohl, wie die Ethen-Homopolymerisationsexperimente zeigen, die Aktivierung der Komplexe prinzipiell möglich ist. Aufgrund des zusätzlichen Methylsubstituenten in 2-Position der Indenyleinheit wäre zu erwarten gewesen, dass Polymere mit erhöhten Molekulargewichten erzielt werden können. Es ist bekannt, dass dieses Substitutionsmuster die Übertragung der Polymerkette auf das Propenmonomer effektiv unterdrückt.^[195, 196] In dem hier vorliegenden Komplex führt das veränderte Substitutionsmuster jedoch auch zu einer veränderten Komplexgeometrie, welche sich leicht von den BRINTZINGER untersuchten *ansa*-Metallocenen unterscheidet. In dieser Struktur ist die sterische Hinderung für das anspruchsvollere Propen so groß, dass eine Homopolymerisation nicht möglich ist. Die Polymerisationsdaten von Komplex **55** deuten darauf hin, dass hier der Zugang zum Metallzentrum für das Propen ähnlich stark gehindert ist, wie im Fall des Komplexes **53-Zr**.

Tabelle 9. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Propen-Homopolymerisation durch die Komplexen **50 - 56**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität [$\times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	M_w [g/mol]	PDI
50	[Ind]	Zr	0.27	80,000	2.3
51	[1-Me-Ind]	Zr	0.25	60,000	2.6
52	[1-Et-Ind]	Zr	0.21	60,000	3.0
53-Zr	[1- ⁱ Pr-Ind]	Zr	0.26	10,000	10.7
54	[1- ^t Bu-Ind]	Zr	0	0	---
55	[1-Cy-Ind]	Zr	0.26	10,000	17.0
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	0	0	---

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Katalysatorkonzentration: 1.67^{-5} mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Betrachtet man die Polymerisationsaktivitäten der Propen-Homopolymerisationen mit den Komplexen **50** bis **56**, so sind nur geringe Unterschiede feststellbar. Alle Komplexe zeichnen sich durch eine mäßige (**50** bis **53-Zr**, **55**) bis gar keine (**54**, **56**) Aktivität aus. Diese niedrigen Werte sind nicht mit einer unzureichenden Aktivierung zu erklären, da dies den Messdaten der Ethen-Homopolymerisationsexperimente widerspricht. Die Ursache ist also im Mechanismus der Propenpolymerisation zu suchen, welche durch den im Vergleich zum Ethen erhöhten Raumbedarf des Monomers zu geprägt ist. Ein hypothetischer Mechanismus auf Grundlage der Flexibilität der

Katalysatorstruktur kann zur Erklärung herangezogen werden. Auch die hohen Polydispersitäten der Polymere, welche mit den Komplexen **53-Zr** und **55** erhalten werden, können mit einer erschwerten Koordination des Monomers und daraus resultierenden häufigen Abbruchreaktionen erklärt werden. Der entwickelte Mechanismus wird in Kapitel 4.2.8 näher erläutert.

Die Copolymerisation von Ethen und Propen mit den Komplexen 50 bis 56

Der Verlauf der Molekulargewichte der Ethen/Propen-Copolymere ist in Abhängigkeit der Substitutionsmuster annähernd parallel zu denen der Propen-Homopolymerisation. Allerdings sind die Messwerte im Fall der Copolymerisation im Durchschnitt um rund das drei- bis vierfache gegenüber den Werten der entsprechenden Propen-Homopolymerisationsreaktion erhöht. Die Komplexstrukturen der untersuchten Verbindungen erlauben den Einbau von Propen in eine Polyethenkette. Der sterische Einfluss des Propens wird durch das Ethen gemindert.

Tabelle 10. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation durch die Komplexe **59 - 56**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität [x 10 ⁶ g _{Polymer} * mol _{Kat.} ⁻¹ * h ⁻¹]	Mw [g/mol]	PDI
50	[Ind]	Zr	2.38	320,000	4.1
51	[1-Me-Ind]	Zr	2.08	270,000	3.6
52	[1-Et-Ind]	Zr	1.96	240,000	2.9
53-Zr	[1- ⁱ Pr-Ind]	Zr	0.82	60,000	4.5
54	[1- ^t Bu-Ind]	Zr	1.13	10,000	4.6
55	[1-Cy-Ind]	Zr	0.73	80,000	11.1
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	1.42	40,000	5.6

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Monomerverhältnis Ethen/Propen: 1:2, Katalysatorkonzentration: 1.67⁻⁵ mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Die Polymerisationsaktivitäten verlaufen in den Copolymerisationsreaktionen hingegen eher parallel zu denen der Ethen-Homopolymerisation. Auch wenn diese deutlich höher liegen, ist zunächst ein leichter Abfall der Aktivität parallel zum Anstieg des Raumbedarfs der Substituenten in 1-Position vom Komplex **50** hin zu Komplex **52** zu erkennen. Dann erfolgt mit dem Strukturwechsel von **52** zu **53-Zr** durch den Austausch eines Ethylrests gegen einen Isopropylsubstituenten (Kapitel 4.2.4) auch ein stärkeres Absinken in der Aktivität, welche für die nachfolgenden Komplexe **53-Zr** bis **56** aber in etwa konstant bleibt. Das Absinken des mit Komplex **56** erhaltenen Polymermolekulargewichts im Vergleich zu dem mit **Zr-53** erhaltenen zeigt, dass der zusätzliche Methylsubstituent in 2-Position nicht in der Lage ist, den Transfer der Polymerkette auf das sterisch anspruchslose Ethenmonomer zu unterbinden. Dies deckt sich mit Beobachtungen von VÖGELE *et al.*^[197].

Alle Polymerisationen zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Polydispersitätsindizes aus. Diese deuten auf eine unregelmäßige, von Abbruchreaktionen gekennzeichnete Polymerisation hin. Auch hier kann ein Mechanismus herangezogen werden, welcher seine Grundlage in einer flexiblen Änderung der Komplexstruktur hat (Kapitel 4.2.8).

4.2.5.2. Diskussion der Polymerisationsergebnis der Komplexe 56 bis 62

Allgemeine Betrachtungen

In diesem Abschnitt sollen die Polymerisationen unter Verwendung der Komplexe **56** bis **62** miteinander verglichen werden. Die Komplexe dieser Gruppe unterscheiden sich nicht nur durch ihre Substituenten in 1- und 2-Position des Indenylrests, sondern auch durch unterschiedliche Substituenten in 4-, 5- und 6-Position der Liganden. Komplex **56**, der bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, ist auch Teil dieses Abschnitts. Er dient aufgrund seines Substitutionsmusters (Alkylsubstituent in 1- und 2-Position des Indenylliganden) als Vergleich und Bindeglied zwischen den Komplexen **50** bis **55** und **57** bis **62**.

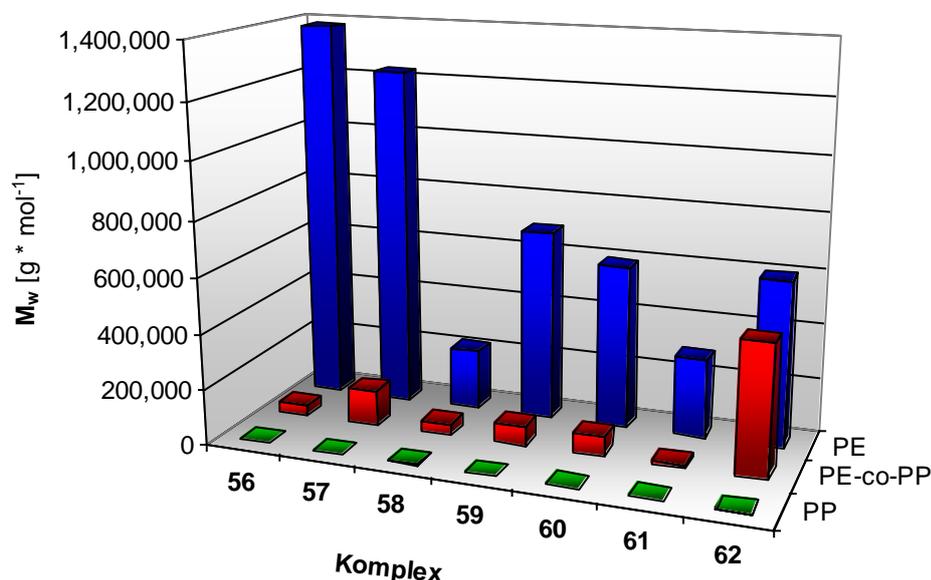


Abbildung 54. Grafische Darstellung der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere aus der Ethen-Homopolymerisation (PE), Propen-Homopolymerisation (PP) und Ethen/Propen-Copolymerisation (PE-co-PP) unter Verwendung der Komplexe **56** bis **62**.

Wie bereits bei den Komplexen **50** bis **56** beobachtet, zeigt sich auch bei der Betrachtung der Molekulargewichte der Polymerproben, die mit den Komplexen **56** bis **62** synthetisiert wurden, dass die erhaltenen Molekulargewichte im Fall des Ethens

deutlich höher sind als die der anderen Polymerisationen (Abbildung 54). Bei den Polypropenenproben handelt es sich um Oligomere, die nach der Polymerisation nicht ausgefällt werden konnten, sondern aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden mussten. Die Molekulargewichte der Copolymerproben liegen wiederum zwischen denen der beiden Homopolymere. Auffällig ist das vergleichsweise hohe Molekulargewicht des mit Komplex **62** hergestellten Copolymers. Betrachtet man den Verlauf der Molekulargewichte beim Gang durch die unterschiedlich substituierten Komplexe, so lässt sich zunächst kein eindeutiger Trend erkennen. Vereinfachend kann man aussagen, dass der Verlauf der Copolymermolekulargewichte eher denen der Ethenpolymere folgt, als denen der Propen-Homopolymerisationen.

Die grafische Darstellung der Polymerisationsaktivitäten der Komplexe **56** bis **62** zeigt deutlich die Unterschiede zwischen der Ethen-Homopolymerisation und der Propen-Homopolymerisation sowie der Copolymerisation der beiden Monomere (Abbildung 55). Die Unterschiede innerhalb der Gruppen der Polymere beim Gang durch die Reihe der Komplexe sind mit Ausnahme der Ethenpolymerisation mittels Komplex **57** nur gering. Es ist davon auszugehen, dass dies an einer besseren Zugänglichkeit des Zentralatoms und somit einer effizienteren Aktivierung des Komplexes **57** liegt. Vermutlich besitzt dieser Komplex also eine im Vergleich zum Komplex **56** leicht geänderte Komplexstruktur. Der Einfluss elektronischer Effekte ist eher gering einzuschätzen. Die Änderungen im Substitutionsmuster der Liganden ziehen in der Regel starke Änderungen der Komplexstruktur nach sich, sodass die vergleichsweise geringen elektronischen Einflüsse nicht ins Gewicht fallen.

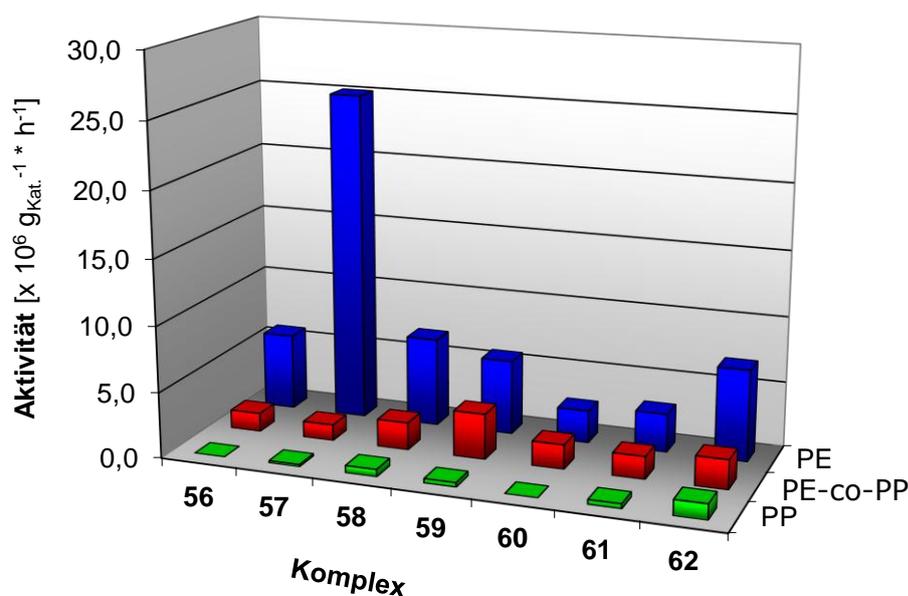


Abbildung 55. Grafische Darstellung der Aktivitäten der Komplexe **56** bis **62** in der Ethen-Homopolymerisation (PE), der Propen-Homopolymerisation (PP) und der Ethen/Propen-Copolymerisation (PE-co-PP).

Die Homopolymerisation von Ethen mit den Komplexen 56 bis 62

Vergleicht man die analytischen Daten der Ethen-Homopolymere (Tabelle 11), so erkennt man, dass der Austausch des Isopropylsubstituenten in Komplex **56** durch den stärker elektronenschiebenden Phenylsubstituenten in Komplex **57** nur wenig Einfluss auf die Molekulargewichte der Polymere hat. Dies zeigt, dass mögliche elektronische Einflüsse, wie erwartet nur gering im Vergleich zu den sterischen Einflüssen sind.

Tabelle 11. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Ethen-Homopolymerisation durch die Komplexe **56 - 62**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität [$\times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	M_w [g/mol]	PDI
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	5.82	1,380,000	2.0
57	[1-Ph-2-Me-Ind]	Zr	25.08	1,230,000	2.5
58	[1-Ph-2,5,6-Me-Ind]	Zr	6.75	220,000	2.1
59	[1-Ph-2-Me-5,6- ^{cy} Pen-Ind]	Zr	5.69	690,000	2.3
60	[1-Ph-2-Me-4,5- ^{cy} Bu-Ind]	Zr	2.48	590,000	4.6
61	[1-Ph-2-Me-4,5- ^{Bz} Thio-Ind]	Zr	2.93	290,000	2.6
62	[1-Fc-2,4,5-Me-Ind]	Zr	6.96	600,000	2.5

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Katalysatorkonzentration: 1.67^{-5} mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Die Polymerisationsaktivität des Komplexes jedoch steigt durch den Austausch auf mehr als das Vierfache. Dies lässt sich auf eine bessere Zugänglichkeit und somit auch Aktivierung des Metallzentrums zurückführen. Die in 4- und 5- bzw. 5- und 6-Position des Indenylliganden substituierten Komplexe **58** bis **61** weisen deutlich geringere Aktivitäten auf und resultieren auch in Polymeren mit geringeren Molekulargewichten. Ein eindeutiger Trend, welcher aus den sterischen Gegebenheiten der Liganden zu erklären ist, kann hier nicht erkannt werden. Während Komplex **58** Ethen zu einem Polymer mit einem Molekulargewicht von nur 220,000 g/mol polymerisiert, erhält man mit dem ähnlich substituierten Komplex **59** ein etwa dreimal höheres Molekulargewicht, welches mit dem des Komplexes **60** vergleichbar ist. Der hohe Polydispersitätsindex des mittels Komplex **60** erhaltenen Polymers deutet darauf hin, dass die Polymerisation unregelmäßig und mit häufigen Abbruchreaktionen abläuft. Lediglich der sterische Einfluss des anspruchsvollen Thiobenzylsubstituenten in Komplex **61** kann zur Erklärung des niedrigen Molekulargewichts herangezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass dieser Komplex eine deutlich andere Kristallstruktur besitzt, in der das Metallzentrum stark abgeschirmt ist. Sowohl die Aktivierung als auch die Koordination des Monomers ist dadurch stark erschwert. Der raumgreifende Ferrocenylsubstituent in 1-Position des Komplexes **62** führt wiederum zu einer Komplexstruktur, in welcher das Zentralatom gut der Aktivierung und Monomerkoordination zugänglich ist. Dies schlägt sich in einem deutlichen Anstieg sowohl in der Polymerisationsaktivität der katalytisch aktiven Spezies als auch im Molekulargewicht des erhaltenen Polyethens nieder.

Die Homopolymerisation von Propen mit den Komplexen 56 bis 62

Im Fall der Propen-Homopolymerisation (Tabelle 12) erhält man mit allen Komplexen **56** bis **62** lediglich Oligomere. Die Messdaten dieser Polymere unterscheiden sich wenig voneinander. Daher kann deren Bestimmung mittels der Gelpermeationschromatographie nicht zu aussagekräftigen Diskussionen der Einflüsse der Komplexe auf die Polymere herangezogen werden.

Tabelle 12. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Propen-Homopolymerisation durch die Komplexe **56 - 62**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität [$\times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Mw [g/mol]	PDI
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	0	0	---
57	[1-Ph-2-Me-Ind]	Zr	0.17	300	1.3
58	[1-Ph-2,5,6-Me-Ind]	Zr	0.56	500	2.0
59	[1-Ph-2-Me-5,6- ^c Pen-Ind]	Zr	0.34	1,000	2.9
60	[1-Ph-2-Me-5,6- ^c Bu-Ind]	Zr	0	0	---
61	[1-Ph-2-Me-4,5- ^{Bz} Thio-Ind]	Zr	0.37	1,000	2.0
62	[1-Fc-2,4,5-Me-Ind]	Zr	1.18	1,500	2.3

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Katalysatorkonzentration: $1.67 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Auch die Polymerisationsaktivitäten unterscheiden sich nur gering voneinander. Mit Ausnahme von Komplex **62** zeichnen sich alle Komplexe durch eine sehr geringe bis gar keiner Aktivität aus. Die Polymerisationsdaten der Ethen-Homopolymerisation haben gezeigt, dass die Aktivierung der Komplexmoleküle in der Regel möglich ist. Der beim Propen beobachtete Effekt muss also direkt auf das Monomer zurückzuführen sein. Eine mögliche Erklärung liefert der in Kapitel 4.2.8 vorgeschlagene Polymerisationsmechanismus. Die katalytisch aktive, kationische Spezies des Komplexes **62** wird durch den Ferrocenylsubstituenten in 1-Position des Indenylliganden in eine den Aktivierungsreagenzien und den Monomermolekülen besser zugängliche Komplexstruktur gezwungen. Dies bedingt die deutlich höhere Aktivität dieses Komplexes im Vergleich zu den übrigen Komplexen **56** bis **61**. Dennoch verhindert der erhöhte sterische Anspruch des Propens auch in diesem Fall die Bildung hochmolekularer Polymere. Die verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit resultiert in häufige Abbruchreaktionen.

Die Copolymerisation von Ethen und Propen mit den Komplexen 56 bis 62

Wie schon im Fall der Komplexe **50** bis **55**, sind auch die Komplexe **56** bis **62** in der Lage das Monomergemisch aus Ethen und Propen zu Polymeren mit moderatem Molekulargewicht umsetzen (Tabelle 13). Der Austausch des Isopropylsubstituenten durch einen Phenylsubstituenten resultiert im Ethen/Propen-Copolymer zu einem

signifikanten Anstieg des Molekulargewichts (vgl. Komplex **56** und **57**). Im Gegenzug sinkt die Polymerisationsaktivität leicht ab. Aufgrund der eher geringen Unterschiede der Substitutionsmuster der Komplexe **58**, **59** und **60** ist zu erwarten, dass sich die analytischen Daten der mit diesen Komplexen erzeugten Polymere nur wenig voneinander unterscheiden. Diese Annahme findet sich experimentell bestätigt. Der Einfluss der Benzthiophengruppe in Komplex **61** schlägt sich hauptsächlich im Molekulargewicht des erhaltenen Copolymers nieder. Der sterisch stark überfrachtete Komplex ist vor allem in der Propenkoordination sowie in der darauffolgenden Insertion gehindert. Der elektronische Einfluss des Benzthiophens auf die Polymerisationsaktivität ist wie erwartet nur gering. Der Ferrocenylsubstituent in Komplex **62** ermöglicht die Bildung hochmolekularer Copolymere bei gleichzeitig höherer Aktivität. Hier muss davon ausgegangen werden, dass der sterische Einfluss des Liganden eine geänderte Komplexstruktur erzwingt, in der das katalytisch aktive Zentrum der Monomerkoordination besser zugänglich ist als in den vorangegangenen Komplexen.

Tabelle 13. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Ethen/Propen- Copolymerisation durch die Komplexe **56 - 62**.^a

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Aktivität	Mw	PDI
			[$\times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	[g/mol]	
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	1.42	40,000	5.6
57	[1-Ph-2-Me-Ind]	Zr	1.22	130,000	16.2
58	[1-Ph-2,5,6-Me-Ind]	Zr	2.09	40,000	15.8
59	[1-Ph-2-Me-5,6- ^{cy} Pen-Ind]	Zr	3.46	70,000	13.7
60	[1-Ph-2-Me-4,5- ^{cy} Bu-Ind]	Zr	1.86	70,000	13.3
61	[1-Ph-2-Me-4,5-Thio ^{Bz2} -Ind]	Zr	1.72	10,000	6.2
62	[1-Fc-2,4,5-Me-Ind]	Zr	2.24	470,000	1.5

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Monomerverhältnis Ethen/Propen: 1:2, Katalysatorkonzentration: $1.67 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 20 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Auffällig sind die hohen Polydispersitätsindizes der erhaltenen Copolymere. Mit Ausnahme des PDI des mittels Komplex **62** erhaltenen Polymers liegen diese deutlich über den üblichen Werten. Da diese Ergebnisse in den entsprechenden Homopolymerisationen deutlich niedriger sind, muss der Grund hierfür im Polymerisationsmechanismus gesucht werden. Es ist von häufigen Kettenabbruch- bzw. Übertragungsreaktionen auszugehen, welche durch eine aufgrund der sterischen Abschirmung des Zentralatoms erschwerten Koordination des Monomers bedingt sind. Eine Hypothese über den vorliegenden Mechanismus wird in Kapitel 4.2.8 vorgestellt.

4.2.5.3. Diskussion der Polymerisationsergebnisse der Komplexe **53-Zr** und **53-Hf**

Betrachtet man die Polymerisationsergebnisse von *rac*-[1-*i*-Pr-Ind]₂ZrCl₂ **53-Zr** und dem entsprechenden Hafniumkomplex **53-Hf**, so zeigen sich trotz der strukturellen Ähnlichkeit im Festkörper (Kapitel 4.2.4) deutliche Unterschiede (Abbildung 56).

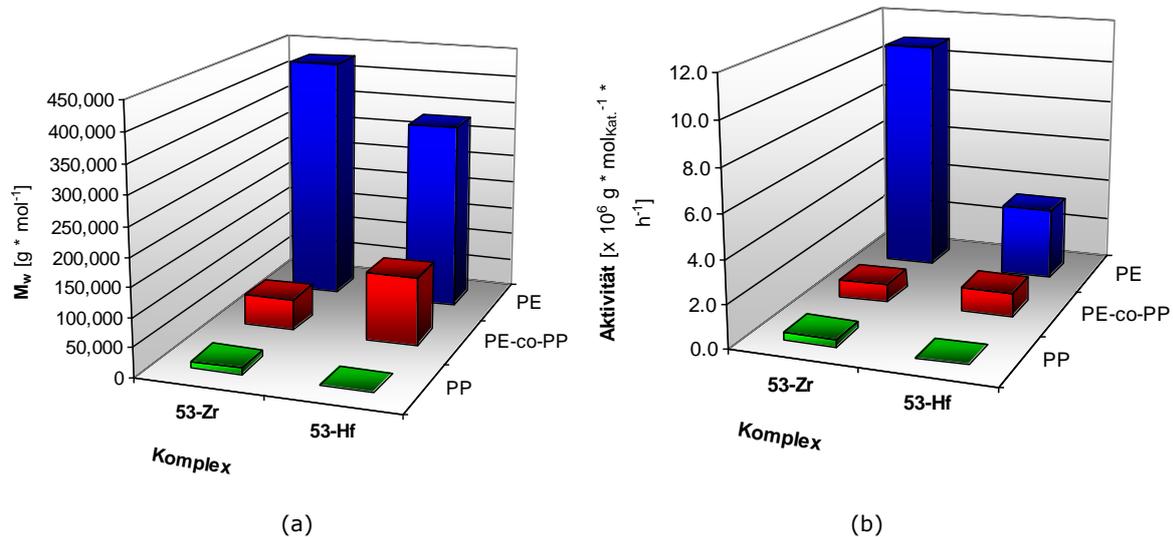


Abbildung 56. Vergleich der (a) Molekulargewichte und (b) Polymerisationsaktivitäten aus den mit **53-Zr** und **53-Hf** durchgeführten Polymerisationsreaktionen.

Der sogenannte „Hafnium-Effekt“, welcher sich dadurch auszeichnet, dass Hafnocenkatalysatoren im Vergleich zu den entsprechenden Zirconocenen zu Polymeren mit höheren Molekulargewichten führen und auch höhere Polymerisationsaktivitäten aufweisen, kann nicht beobachtet werden. Sowohl bei der Ethen- als auch bei der Propen-Homopolymerisation ist **53-Zr** aktiver und führt auch zu höheren Molekulargewichten. Dies ändert sich jedoch in der Copolymerisationsreaktion, wobei **53-Hf** sich durch ein mehr als doppelt so hohes Molekulargewicht des erhaltenen Copolymers bei einer 40 % höheren Polymerisationsaktivität auszeichnet.

Ursache der niedrigen Aktivitätswerte kann in einer unzureichenden Aktivierung der Hafniumkomplexe gesehen werden. Hafnium-Kohlenstoff-Bindungen sind stärker als die entsprechenden Zirkonium-Kohlenstoff-Bindungen. Das bedeutet, dass dieselben Bindungen auch kürzer sind und das Hafniumatom durch den geringeren Abstand zu den Kohlenstoffatomen der Liganden besser abgeschirmt ist. Dies erschwert den Aktivierungsreagenzien TIBA und Borat den Zugang zum Zentralatom. Darüber hinaus ist auch die Alkyl-Hafnium- σ -Bindung, welche durch die Alkylierung des Katalysators während des Aktivierungsschrittes gebildet wird, stabiler als die entsprechende Bindung im Zirconocen. Daher ist zusätzlich die Alkylabstraktion durch das Borat erschwert. Insgesamt ergibt sich daraus eine schwierigere Aktivierung der Hafnocenkomplexe, welche durch die hier verwendeten sterisch anspruchsvollen Liganden weiter erschwert

wird und sich in niedrigen Aktivitäten des Komplexes **53-Hf** niederschlägt, da die Aktivierung nur unvollständig abläuft.

Die Molekulargewichte der in der Ethen-Homopolymerisation mit **53-Hf** erhaltenen Polymere sind ungewöhnlich. Generell zeigen Hafnocene aufgrund der stärkeren Kohlenstoff-Hafnium-Bindung die Tendenz zu hohen Molekulargewichten. In untersuchten Fall ist das nicht so. Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, sind die strukturellen Unterschiede zwischen **53-Zr** und **53-Hf** marginal. Das Hafnocen ist durch die kürzeren Bindungsabstände allerdings etwas stärker sterisch gehindert. Dies erschwert dem Monomer die Koordination an das kationische Zentrum und führt so zu einer gehinderten Polymerisation. Hinzu kommen Unterschiede in der Orbitalstruktur des Hafniums (Kapitel 3.5.4). Theoretische Studien haben gezeigt, dass, wenn man Zirkonium durch Hafnium ersetzt, es während der Polymerisation deutliche Unterschiede in der Wechselwirkung der wachsenden Polymerkette und dem Metallzentrum gibt.^[226] Diese α - und β -agostischen Wechselwirkungen sind z. B. nicht nur für die Polymerisationsaktivität ausschlaggebend, sondern haben auch einen starken Einfluss auf die Polymermikrostruktur. Generell bilden Hafniumkatalysatoren höher regioregulare Polymere. Im Fall der Olefinkoordination bevorzugt das Hafnium im Gegensatz zum Zirkonium einen nicht-agostischen Übergangszustand und auch an den Kettenabbruchreaktionen nehmen unterschiedliche agostische Wechselwirkungen teil. Inwieweit die Wechselwirkungen allerdings in diesem speziellen Fall einen Einfluss auf die Polymerisation nehmen, ist *a priori* schwer zu beurteilen. Dazu sind quantenchemische Berechnungen der diskutierten Katalysatorsysteme ein notwendiges Mittel.

Die niedrigen Molekulargewichte in der Propen-Homopolymerisation können zusätzlich mit der Tendenz des Hafniums zur β -Methyleliminierung erklärt werden.^[211, 227] Der bevorzugte Abbruchmechanismus wird zusätzlich durch die stark verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit unterstützt, welche durch den hohen sterischen Anspruch am Hafnium verursacht wird. Die gute Abschirmung des Zentralatoms erschwert die Koordination eines neuen Propenmoleküls. Während dieser Zeit findet mit hoher Wahrscheinlichkeit eine β -Methyleliminierung statt, es wird also kein Polymer gebildet.

Im Fall der Ethen/Propen-Copolymerisation ergibt sich ein etwas anderes Bild. Hier sind sowohl die Polymerisationsaktivität als auch die mit dem Komplex **53-Hf** erzielten Molekulargewichte höher als beim Zirkonocen. Dies deutet darauf hin, dass durch die Kombination von Ethen und Propen eine Änderung im Polymerisationsmechanismus stattfindet, die es dem Komplex **53-Hf** ermöglicht, das Monomergemisch besser zu polymerisieren als **53-Zr**. Daher ist es denkbar, dass die strukturelle Identität, welche beide Komplexe im Festkörper aufweisen, während der Polymerisation weit weniger ausgeprägt ist. In den Homopolymerisationsreaktionen macht sich dieser Unterschied nicht bemerkbar, da sich die während der ersten Insertion vom Katalysator eingenommene Struktur nicht mehr verändert. Erst in der

Copolymerisation ist ein flexibler Wechsel zwischen den optimalen strukturellen Voraussetzungen für das jeweilige Monomer von Nöten. Hier nimmt der Hafniumkomplex offenbar eine Komplexstruktur ein, welche das Zentralatom sterisch weniger abschirmt. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass **53-Hf** im Gegensatz zum Zirkonocen den konsekutiven Einbau von Propen in das Copolymer ermöglicht (vgl. Kapitel 4.2.6).

4.2.6. NMR-spektriskopische Untersuchung der Copolymermikrostruktur

Zur Untersuchung der Polymermikrostruktur werden die Copolymere von Ethen und Propen mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert. Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit der Polymere werden die Messungen bei 100 °C in Brombenzol- d_5 als Lösungsmittel durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Beweglichkeit der gelösten Polymerketten höher, was so zu einer schnelleren Relaxation während der NMR-Messung und somit zu einer besseren Auflösung des Spektrums führt.

Vergleicht man die Spektren der Copolymere, so kann man deutliche Unterschiede erkennen. Von besonderem Interesse sind die Signale, welche Auskunft über die chemische Umgebung eines eingebauten Propen-Monomers geben. Signale bei etwa 45 ppm werden durch Kohlenstoffatome von Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$) zwischen zwei Methylverzweigungen hervorgerufen. Signale mit einer chemischen Verschiebung von etwa 20 ppm sind den Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) der Propeneinheiten zuzuordnen, die aus der konsekutiven Insertion zweier Propeneinheiten resultieren (Abbildung 57).

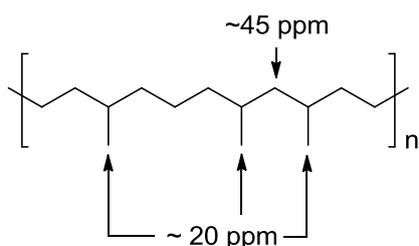


Abbildung 57. Zuordnung der wichtige chemische Verschiebungen δ in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Ethen/Propen-Copolymeren.

Anhand dieser Signale lässt sich die Polymerarchitektur der Copolymere ermitteln. Treten im Bereich einer chemischen Verschiebung von 20 ppm mehrere Signale auf, so zeigt dies, dass das Polymer mindestens drei benachbarte Methylseitengruppen besitzt, welche durch den konsekutiven Einbau von Propenmolekülen entstehen. Dies bedingt gleichzeitig Methylengruppen, deren Existenz sich in den Signalen bei 45 ppm niederschlagen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum eines solchen Polymers mit konsekutiv eingebauten Propeneinheiten ist in Abbildung 58 zu sehen.

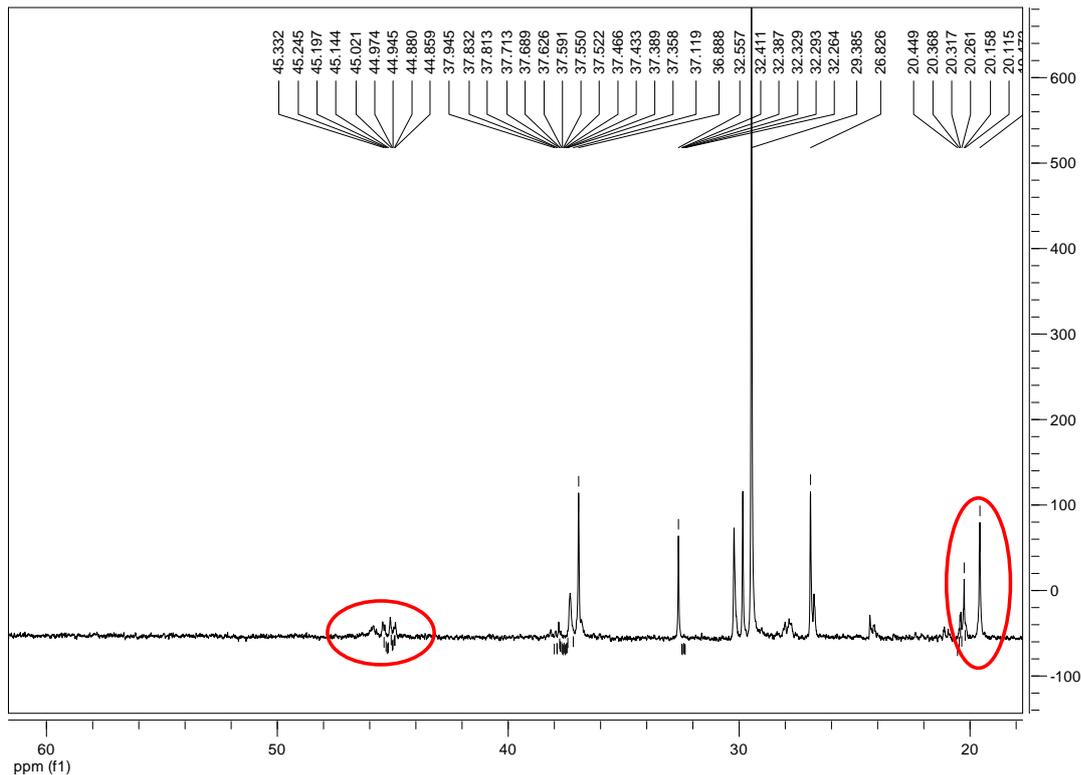


Abbildung 58. ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers mit konsekutiv eingebautem Propen zu dessen Herstellung der Katalysator $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ benutzt wurde.

Fehlen hingegen die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 45 ppm gänzlich, bedeutet dies, dass auch die Methylengruppen im Polymer fehlen müssen. Die Propenmonomere werden somit isoliert in das Polymer eingebaut. Nach der Insertion eines Propenmoleküls folgt stets der Einbau mindestens eines Ethenmoleküls. Abbildung 59 zeigt beispielhaft ein solches Spektrum. Neben dem Fehlen der Signale bei 45 ppm fällt auch auf, dass generell weniger Signale auftreten, so auch im Bereich von 20 ppm, da es keine Wechselwirkungen benachbarter Methylgruppen gibt.

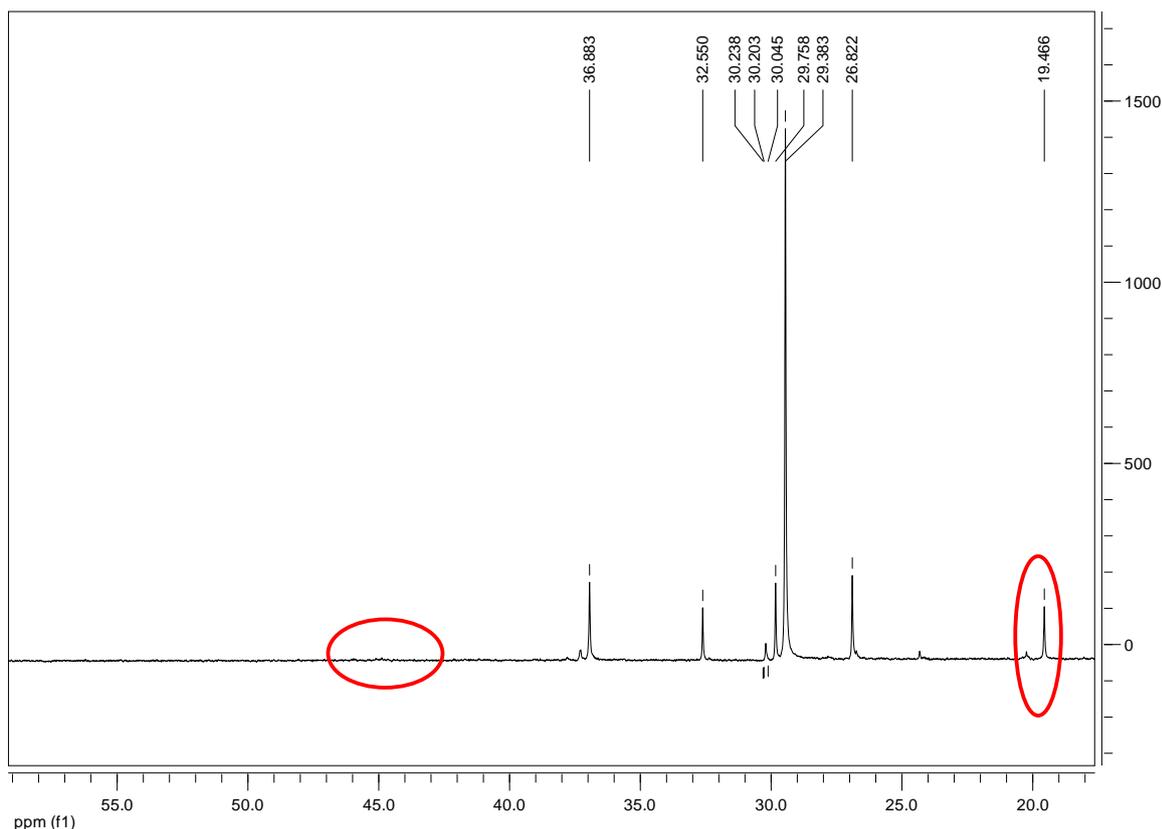


Abbildung 59. ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Propen-Copolymers mit isoliert eingebauten Propeneinheiten, hergestellt mittels $\text{rac}-(1\text{-Fc-}2,5,6\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren aller Copolymere von Ethen und Propen, welche mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren hergestellt wurden, so zeigt sich eine Abhängigkeit der Polymermikrostruktur vom sterischen Anspruch der Katalysatoren. Während die Katalysatoren mit kleinen Substituenten zu Copolymeren mit konsekutiv eingebauten Propeneinheiten führen, erhält man aus der Copolymerisation von Ethen und Propen unter Verwendung hochsubstituierter unverbrückter Zirkonocene Copolymere mit isoliert eingebauten Propeneinheiten (Tabelle 14). Der Wechsel von konsekutiv zu isoliert inseriertem Propen findet beim Übergang von $\text{rac}-[1\text{-Et-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ zu $\text{rac}-[1\text{-}^i\text{Pr-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ statt. Die Zirkonocene **50**, **51** und **52**, welche sich durch eine relative geringe sterische Hinderung auszeichnen, inserieren Propen konsekutiv. Die deutlich stärker sterisch gehinderten Zirkonocene **53** bis **62** sind hingegen durch eine isolierte Propeninsertion gekennzeichnet. Interessanterweise neigt das Hafnocen **53-Hf** im Gegensatz zum analogen Zirkonocen **53-Zr** dazu, mehrere Propenmoleküle nacheinander zu inserieren. Ausschlaggebend für die ethengesteuerte Copolymerisation ist also nicht allein der sterische Anspruch des Liganden, sondern auch die Wahl des Metallzentrums.

Tabelle 14. Polymermikrostruktur und Propengehalt der untersuchten Ethen/Propen-Copolymeren.

Kat.	Substitutionsmuster	Metall	Isoliert	Konsekutiv	Propengehalt [mol-%]
50	[Ind]	Zr		X	11
51	[1-Me-Ind]	Zr		X	8
52	[1-Et-Ind]	Zr		X	10
53-Zr	[1- ⁱ Pr-Ind]	Zr	X		12
53-Hf	[1- ⁱ Pr-Ind]	Hf		X	24
54	[1- ^t Bu-Ind]	Zr	X		1
55	[1-Cy-Ind]	Zr	X		15
56	[1- ⁱ Pr-2-Me-Ind]	Zr	X		3
57	[1-Ph-2-Me-Ind]	Zr	X		6
58	[1-Ph-2,5,6-Me-Ind]	Zr	X		11
59	[2-Me-3-Ph-5,6- ^{cy} Pen-Ind]	Zr	X		6
60	[2-Me-3-Ph-4,5- ^{cy} Bu-Ind]	Zr	X		12
61	[2-Me-3-Ph-4,5- ^{Bz} Thio-Ind]	Zr	X		13
62	[1-Fc-2,4,5-Me-Ind]	Zr	X		23

Der Propengehalt bewegt sich bei fast allen Polymeren in einem Bereich von etwa 10 mol-%. Ausnahmen bilden hier nur die Komplexe **53-Hf** und **62**, welche einen Propengehalt von über 20 mol-% liefern. Das deutet darauf hin, dass neben den sterischen Gegebenheiten auch die Natur des Metallzentrums eine tragende Rolle spielt. Auf der einen Seite steht hier der Komplex **53-Hf**, welcher im Vergleich zu dem analogen Zirkoniumkomplex LEWIS-acider ist. Das resultiert in einer stärkeren Affinität zum Propen, welche jedoch einen isolierten Einbau des Comonomers nicht mehr gewährleisten kann. Auf der anderen Seite steht der ferrocenylsubstituierte Komplex **62**. Der sterisch anspruchsvolle Substituent in 1-Position der Indenylliganden erzwingt eine Komplexstruktur, die nicht nur den Aktivierungsreagenzien, sondern auch höheren α -Olefinen genügend Platz bietet. Diese Struktur ändert sich jedoch im Verlauf der Polymerisation in Abhängigkeit vom zuletzt insertierten Monomer (vgl. Mechanismus Kapitel 4.2.8). Im Fall des Komplexes **62** sind diese Änderungen so gravierend, dass der Einbau von Propenmonomeren streng isoliert stattfindet, da der zur Verfügung stehende Raum am Metallzentrum für einen konsekutiven Einbau nicht ausreicht. Der Schlüssel zu einem Polymer mit einem hohen Anteil an isoliert eingebautem Comonomeren liegt demnach also in der Verwendung eines nicht verbrückten Zirkonocens mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten in 1-Position des Indenylliganden.

4.2.7. Co- und Terpolymerisationen von Ethen mit höheren α -Olefinen sowie polaren Monomeren

Ermutigt durch die Ergebnisse der Ethen/Propen-Copolymerisation wurden weitere α -Olefine in der Co- und Terpolymerisation mit Ethen getestet. Neben Propen wurden Hex-1-en (PH) sowie 4-Methyl-pent-1-en (P4M1P) als Comonomere verwendet. Als Katalysator wurde ausschließlich *rac*-[1-*i*-Pr-Ind]₂ZrCl₂ **53-Zr** genutzt. Das flüssige Comonomer wird im Polymerisationsreaktor vorgelegt, während die gasförmigen Monomere unter konstantem Druck im Verlauf der Polymerisation kontinuierlich zudosiert werden. Die wichtigsten Ergebnisse sind in

Tabelle 15 dargestellt. Wie man erkennt, sinkt bei beiden Terpolymerisationsreaktionen die Aktivität ebenso wie das Molekulargewicht deutlich ab. Sie liegen auf sehr niedrigem Niveau, was mit der Hinderung der Koordination der sterischen noch anspruchsvolleren Comonomere an das katalytische Zentrum erklärt werden kann. Der Gesamtcomonomergehalt bleibt trotzdem bei ca. 10 mol-%.

Tabelle 15. Ausgewählte Polymerisationsergebnisse der Ethen/Propen/Hex-1-en-Terpolymerisation und Ethen/Propen/4-Methylpent-1-en-Terpolymerisation.^a

Polymerzusammensetzung	Aktivität [$\times 10^6 \frac{\text{g}_{\text{Polymer}}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}$] [*]	M _w [g/mol]	PDI	Isoliert	Konsekutiv	Gesamtcomonomergehalt [%]
PE/PP/PH	0.28	24,000	3.4	X		12
PE/PP/P4M1P	0.54	5,000	2.5	X		13

^aPolymerisationsbedingungen: Monomerdruck: 4 bar, Monomerverhältnis Ethen/Propen: 1:2, vorgelegte Menge an flüssigem Comonomer: 20 mL, Katalysatorkonzentration: $1.67 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 200 eq. TIBA, Temperatur: 50 °C, Reaktionsdauer: ~30 min.

Die ¹³C-NMR-Spektren beider Terpolymere zeigen, dass kein konsekutiver Einbau der höheren Comonomere stattfindet. Das ¹³C-NMR-Spektrum des Ethen/Propen/Hexen-Terpolymers ist in Abbildung 60 gezeigt.

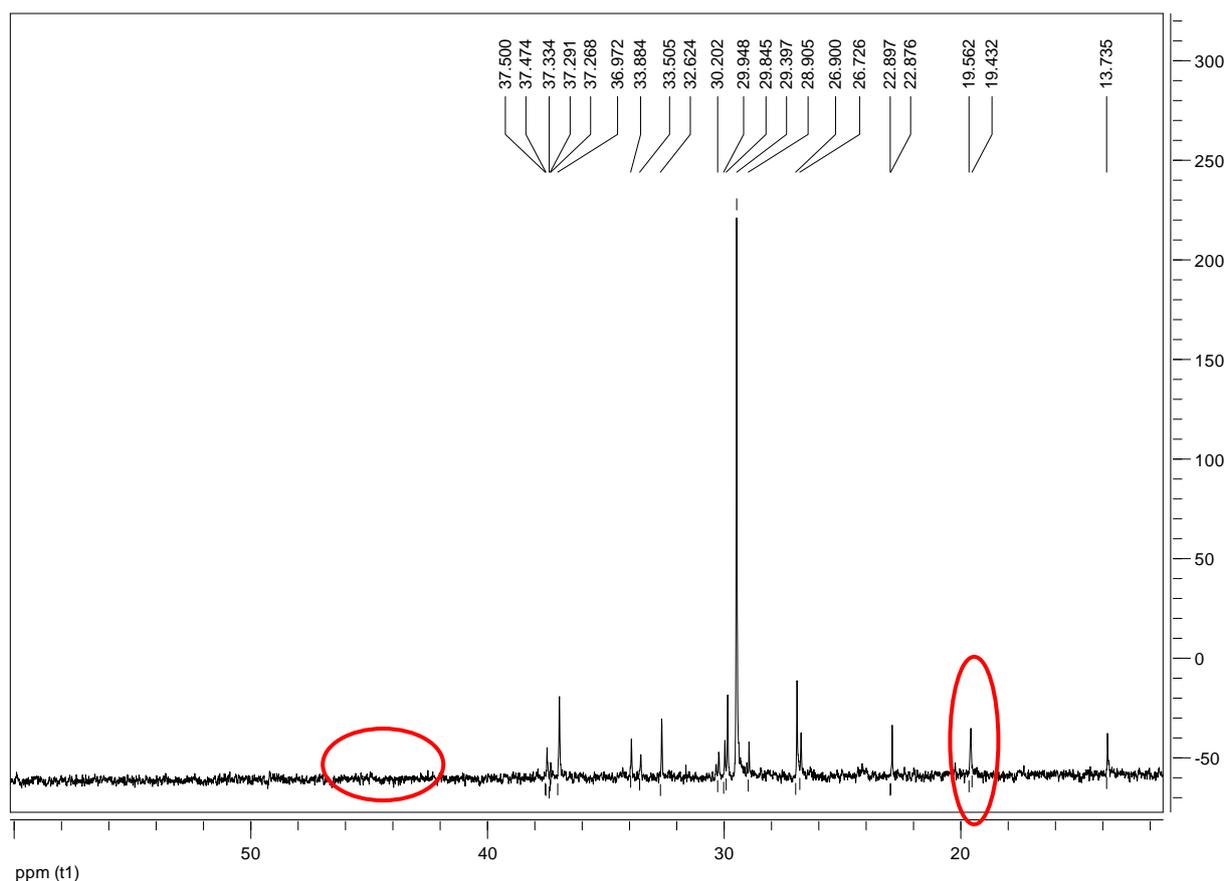


Abbildung 60. ^{13}C -NMR-Spektrum des Ethen/Propen/1-Hexen-Terpolymers mit isoliert insertiertem Propen und 1-Hexen.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass sich die untersuchten Metallocenkomplexe durch eine große sterische Hinderung auszeichnen. Bei der Copolymerisation von einfachen α -Olefinen mit polaren Monomeren ist die Verwendung sterisch gehinderter Katalysatoren eine gängige Methode, um die Koordination der polaren Gruppen an den Katalysator zu verhindern.^[9] Nachdem in erste Vorversuchen die Zugabe von Triphenylphosphan nicht generell zu einer Vergiftung des verwendeten Katalysators *rac*-(1-Ph-2,5,6-Me-Ind)₂ZrCl₂ **58** geführt hat, wurden weitere Experimente mit [4-(But-3-en-1-yl)phenyl]diphenylphosphan (**63**, Abbildung 61) als Comonomer unternommen. Bei diesen Copolymerisationsexperimenten mit Ethen wurden zwar Polymere erhalten; diese enthalten gemäß der Elementaranalyse allerdings kein Phosphor. Offensichtlich findet die Homopolymerisation von Ethen deutlich schneller statt, als die Copolymerisation mit dem olefinischen Phosphan. Außerdem ist die Polymerisationsaktivität allgemein sehr gering, sodass von einer Vergiftung des Katalysators durch das Phosphan ausgegangen werden kann. Der sterisch Anspruch sowohl am Phosphan als auch am Metallocen ist zwar zu gering, um eine Blockierung des Katalysators zu unterbinden, allerdings ist er auch zu groß um das olefinische Phosphan effektiv an der Polymerisation teilnehmen zu lassen.

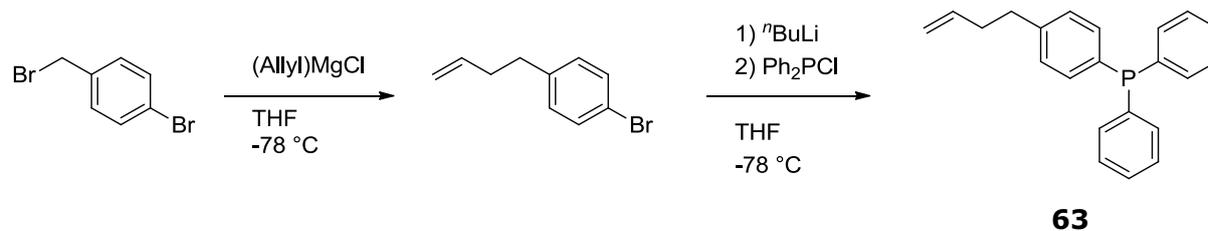


Abbildung 61. Darstellung von [4-(But-3-en-1-yl)phenyl]diphenylphosphan.

4.2.8. Mechanistische Besonderheiten bei der ethengesteuerten Copolymerisation

Die Klärung des mechanistischen Ablaufs, der die vorgefundenen Polymerisationsergebnisse plausibel wiedergibt, stellt sich schwierig dar. Auf der einen Seite kann man die gefundenen Katalysatorstruktur im Festkörper nicht direkt auf die Struktur unter den Polymerisationsbedingungen übertragen, da diese sich in Lösung und durch den Austausch der Chloridliganden durch die wachsende Polymerkette und das koordinierte Olefin massiv ändert. Auf der anderen Seite sind Untersuchungen der Katalysatorstruktur unter Polymerisationsbedingungen, ohne dass Einfluss auf die Struktur genommen wird, nicht möglich. Dies führt dazu, dass alle Aussagen zum mechanistischen Ablauf rein hypothetisch sind. Um diese Hypothesen zu untermauern, sind lediglich theoretisch-chemische Berechnungen anwendbar, welche jedoch bisher leider nicht durchgeführt werden konnten.

Die Polymerisationsergebnisse korrelieren gut mit den Ergebnissen aus der Kristallstrukturanalyse der Komplexe (Abbildung 62). Komplex **52** unterscheidet sich sowohl strukturell als auch in seinem Polymerisationsverhalten deutlich von den sterisch nur wenig anspruchsvolleren Komplexen **53-Zr** und **53-Hf**. Die Ligandentorsionswinkel der Komplexe **53-Zr** und **53-Hf** von *rac*-(*bis*-central:syn):82.25°/84.26° bzw. *rac*-(*bis*-central:syn):84.14°/84.14° und die des Komplexes **52** von *rac*-(*bis*-lateral:anti):10.84°/24.56 zeigen deutlich die strukturellen Unterschiede auf. Die Liganden in Komplex **52** nicht nur deutlich weniger gegeneinander verdreht, sie schirmen das katalytische Zentrum auch leicht asymmetrisch ab. Unterschiede im Polymerisationsverhalten die sich aus der Asymmetrie ergeben, sind in den hier untersuchten Reaktionen jedoch nicht ersichtlich.

Die zur Polymerisation zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen der Komplexe **53-Zr** und **53-Hf** sind sehr stark durch die C₆-Ringe des Indenylliganden abgeschirmt und somit vor allem für das Propen nur schwer zugänglich. Dies führt zu einer geringen Aktivität in der Propen-Homopolymerisation. Auch die Isopropylsubstituenten stören durch ihre Nähe zur Koordinationsstelle am Metall die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Monomer. Im Falle des Komplexes **52** führt

die Drehung der Liganden dazu, dass der sterische Anspruch der C₆-Ringe für die Olefinkoordination praktisch keine Bedeutung hat. Hier weist lediglich der weniger anspruchsvolle Ethylsubstituent in Richtung des Cl-Zr-Cl-Winkels. Dieser stört die Koordination höherer Olefine jedoch nur wenig. Daher ist die Propen-Homopolymerisation deutlich einfacher. In der Ethen/Propen-Copolymerisation findet daher auch eine konsekutive Insertion von Propen statt. Überraschend ist in dieser Hinsicht, dass Komplex **56**, welcher strukturell eher mit **52** verwandt ist (Ligandentorsionswinkel: *rac*-(*bis*-lateral:*anti*):1.82°/10.91) in seinem Polymerisationsverhalten **53-Zr** und **53-Hf** ähnelt und auch eine etheninduzierte Copolymerisation vollführt. Dies kann durch den zusätzlichen Methylsubstituenten in 2-Position erklärt werden. Dieser weist im Komplex nämlich in dieselbe Richtung wie einer der Chloridliganden, wohingegen der Isopropylsubstituent in 1-Position in die Richtung des zweiten Chloridliganden deutet. Während der Polymerisation ist also der Zugang zum Metallzentrum durch diese Substituenten für die Olefine gestört. Dies entspricht dem Effekt der Komplexstrukturen von **53-Zr** und **53-Hf**, auch wenn die strukturelle Ähnlichkeit auf den ersten Blick nur gering ist.

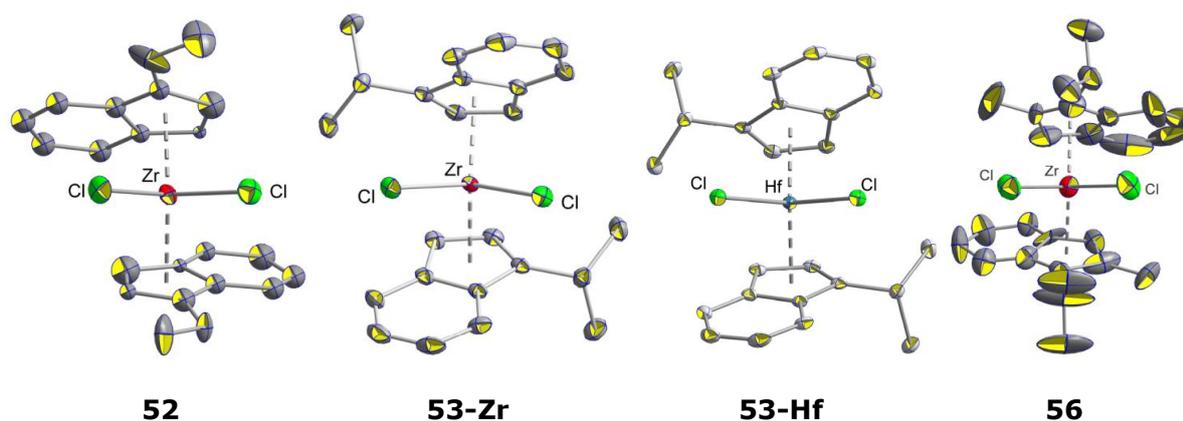


Abbildung 62. ORTEP-Darstellung der Komplexe **52**,^[213] **53-Zr**, **53-Hf** und **56**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Grundlage der mechanistischen Hypothese bildet die Möglichkeit des Katalysators, sich durch seine flexible Struktur an äußere Gegebenheiten anpassen zu können. Bei der Polymerisation von Ethen ist dies noch nicht von Bedeutung. Ethen ist so klein, dass es problemlos an die freie Koordinationsstelle des Metalls gelangen kann und so insertiert wird (Abbildung 63 (a)). Dies zeigt sich auch an den erhaltenen Molekulargewichten und Polymerisationsaktivitäten. Diese liegen bei der Ethen-Homopolymerisation in einem Bereich von bis zu 1,400,000 g/mol und $25 \times 10^6 \text{ g}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und sind somit durchaus hoch.

Höhere α -Olefine können ebenfalls an das Metallzentrum ankoordinieren. Werden diese jedoch insertiert, kommt es zu sterischen Konflikten zwischen der wachsenden

Polymerkette und den Liganden (Abbildung 63 (b)). Die durch eine primäre Insertion entstehende wachsende Polymerkette besitzt eine Alkylgruppe in β -Position zum Metallzentrum. Sie befinden sich in direkter Nähe zu den sterisch anspruchsvollen Liganden. Diese können sich jedoch aufgrund ihrer Flexibilität von der Polymerkette wegdrehen und so den sterischen Konflikt minimieren.

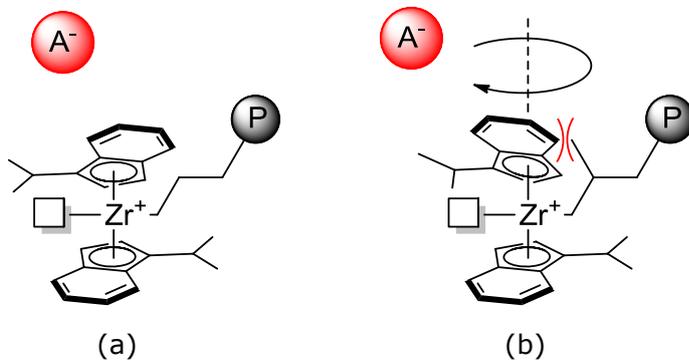


Abbildung 63. Hypothetischer Mechanismus der etheninduzierten Copolymerisation; a) Komplexstruktur nach Etheninsertion, (b) sterischer Konflikt zwischen wachsender Polymerkette und Liganden zwingt den Komplex zur Strukturänderung durch Rotation um die Cp-M-Cp-Achse.

Diese Strukturänderung führt auch zu einer Änderung der sterischen Abschirmung am Metallzentrum. Die freie Koordinationsstelle am Metall ist nun so stark abgeschirmt, dass sterisch anspruchsvolle α -Olefine nicht genügend Platz vorfinden, um an das Metall koordinieren zu können. Ethen ist im Gegensatz dazu klein genug, um trotzdem noch an das Zentralatom koordinieren zu können. Nach der Insertion eines Ethens kann der Komplex wieder seine ursprüngliche Struktur einnehmen. Nun ist am Zentralatom wieder genügend Platz vorhanden, um die Koordination und Insertion sterisch anspruchsvollerer Monomere zu erlauben (Abbildung 63 (a)). Dies ermöglicht in der Copolymerisation die selektive Einzelinsertion der höheren Olefine, während Ethen auch konsekutiv insertiert werden kann. In der Homopolymerisation findet auch ein konsekutiver Einbau der höheren α -Olefine statt. Die geringe Polymerisationsaktivität und die niedrigen Molekulargewichte zeigen jedoch, dass dies nicht problemlos verläuft. Es treten häufiger Abbruchreaktionen auf.

Bei der Übertragung dieses Mechanismus auf die höher substituierten Komplexe **54** bis **62** ist zu berücksichtigen, dass auch kleine Änderungen in der Umgebung des Metallatoms – sowohl im Liganden als auch in der wachsenden Polymerkette – starke Änderungen der Komplexgeometrie nach sich ziehen können. Voraussagen darüber sind nur schwer zu treffen. Hinweise auf strukturelle Änderungen können allerdings aus den beobachteten Polymerisationsdaten abgeleitet werden. Zur genauen Klärung wären weitere Kristallstrukturanalysen und vor allem theoretische Berechnungen aufschlussreich.

4.2.9. Synthese polycyclischer Inden- und Metallocenderivate

Idee und Kenntnisstand

Die von RIEGER *et al.* entwickelte Synthese substituierter Indenverbindungen aus Benzolderivaten und Methacrylsäurechlorid sowie Aluminiumtrichlorid als Katalysator zeichnet sich durch ihre vielseitige Anwendbarkeit aus. So kann diese Syntheseroute für verschiedenste substituierte aromatische Systeme wie *o*-Xylen, Indan, Benzothiophen oder Naphthalin verwendet werden.^[221] Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch geklärt werden, ob es möglich ist polycyclische Aromaten mit mehr als zwei aromatischen, annelierten Ringen einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung und anschließender NAZAROV-Cyclisierung zu unterziehen. Die dazu gewählten Ausgangsverbindungen stellten das kommerziell erhältliche Perylen sowie das strukturell sehr interessante [5]Helicen dar. Aus der Reaktionskaskade sind eine ganze Reihe unterschiedlicher Indenderivate denkbar. Exemplarisch sind einige davon für das Edukt Perylen in Abbildung 64 und für den Fall des [5]Helicens in Abbildung 65 dargestellt.

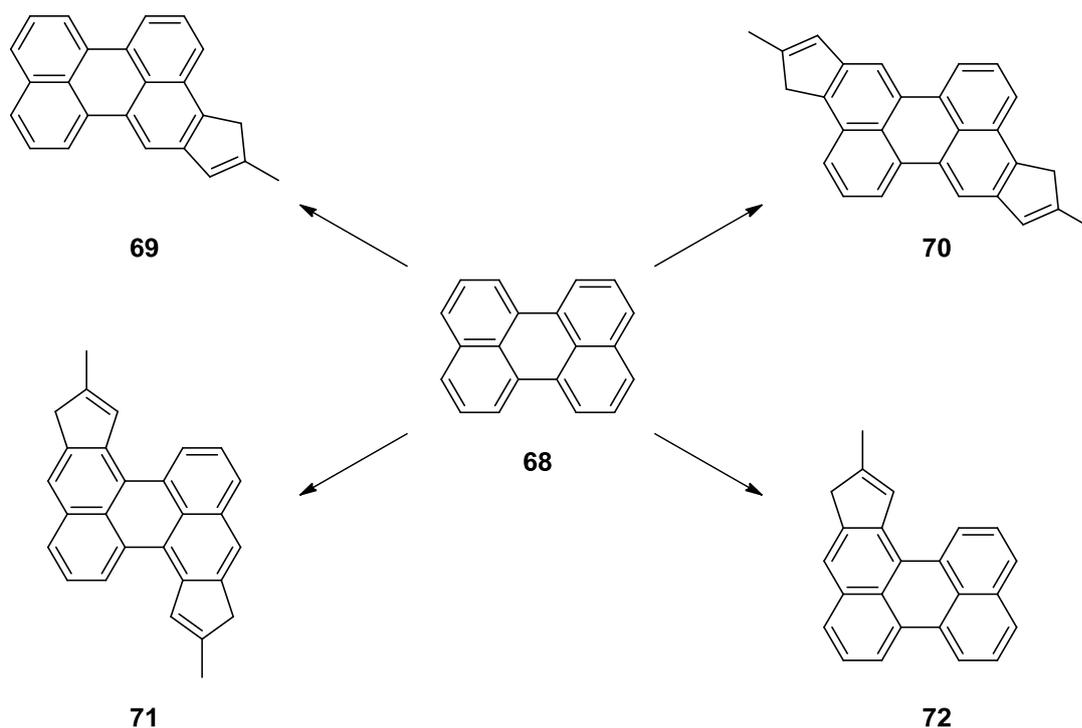


Abbildung 64. Verschiedene denkbare Indenderivate des Perylens.

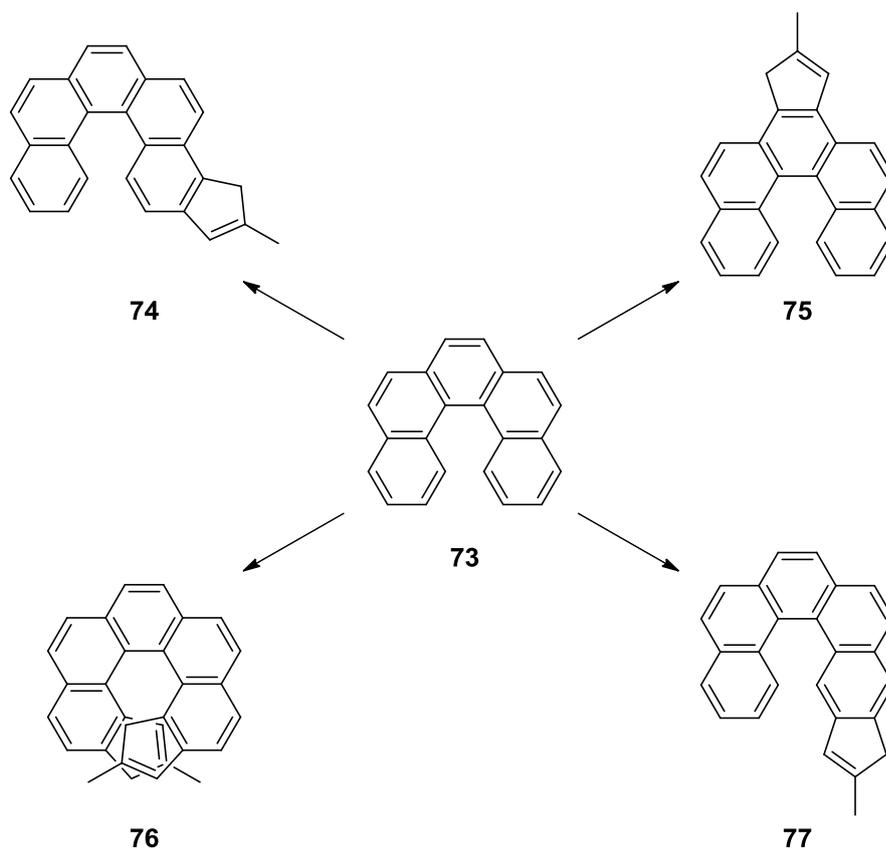


Abbildung 65. Einige denkbare Indenderivate des [5]Helicens.

Aus den denkbaren Indenderivaten ergeben sich verschiedene strukturell sehr interessante Metallocenkomplexe, von denen hier nur einige präsentiert werden sollen (Abbildung 66).

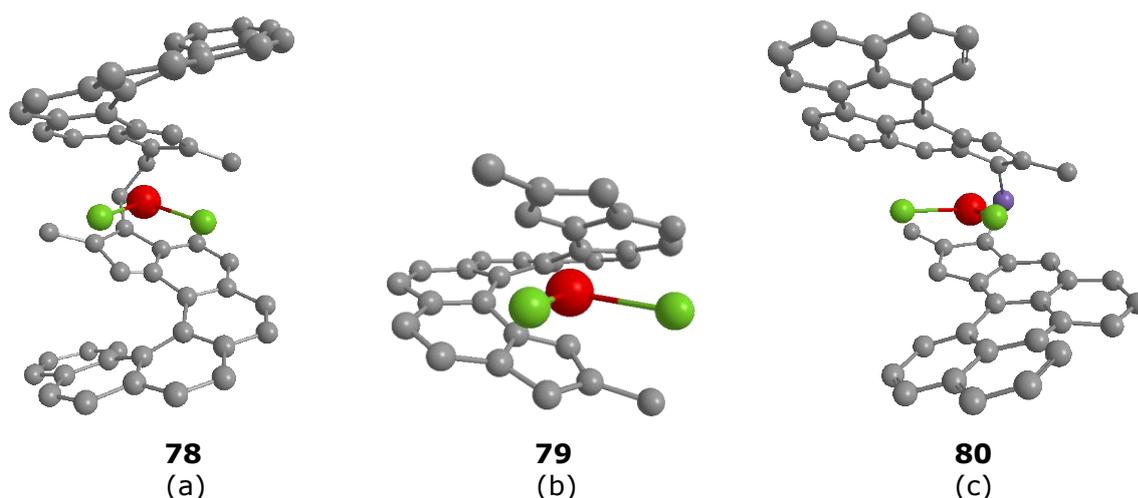
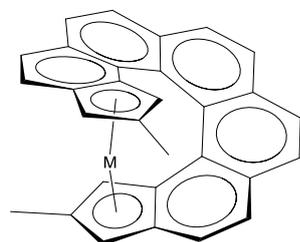


Abbildung 66. Struktur einiger denkbare Metallocenkomplexe auf Basis polycyclischer Indenderivate: (a) Ethylen-*bis*(2-methyl-[5]helicenyl- η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid, (b) (2-Methyl-[5]helicenyl- η^5 -indenyl)-zirkoniumdichlorid, (c) Dimethylsilyl-*bis*(2-methyl-[5]helicenyl- η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid. Die Abbildungen wurden mit den Programmen HyperChem 7 und ChemOffice 12 erstellt.

Der Komplex **79**, in dem die Helicen-Einheit gleichzeitig auch die Brücke zwischen den beiden Inden-Einheiten darstellt, wurde schon für Eisen sowie Cobalt als

Metallzentrum beschreiben (Abbildung 67).^[228, 229] Auch helicale Metallocenoligomere auf Basis von [7]Helicen werden in der Literatur beschrieben. In allen Fällen ist für die Liganden ein aufwendiger Syntheseweg gewählt worden.^[230, 231]



M = Fe, [Co⁺][PF₆⁻]

81

Abbildung 67. Literaturbekannte, auf [5]Helicen basierende Metallocenkomplexe.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Reaktionskaskade von FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung/NAZAROV-Cyclisierung von [5]Helicen wurde daher zunächst eine neue Syntheseroute des [5]Helicens ausgehend von 2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthalin **82** entwickelt (Abbildung 68). Hierbei wird das Bromderivat zunächst zweifach lithiiert. Die Zugabe von DMF und eine anschließende saure Aufarbeitung führen zum entsprechenden Aldehyd **85**.^[232]

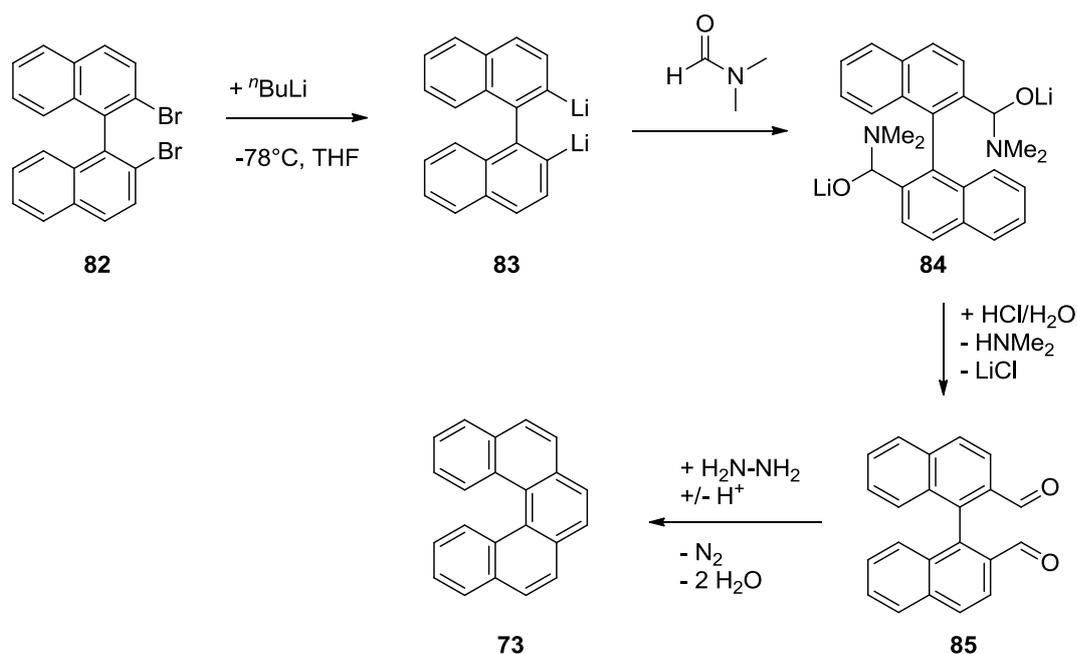


Abbildung 68. Synthese von [5]Helicen.

Versetzt man den Aldehyd **85** nun mit einer sauren Hydrazin-Lösung, so entsteht – vermutlich über die intermediäre Bildung eines Hydrazons – unter Freisetzung von molekularem Stickstoff der gewünschte polycyclische Aromat **73** (Abbildung 69, vgl. WOLFF-KISHNER-Reduktion).^[233]

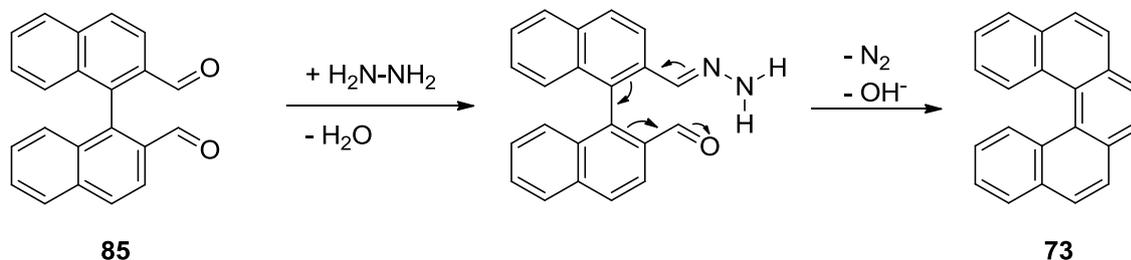


Abbildung 69. Mechanismus der Stickstoffeliminierung.

Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung/NAZAROV-Cyclisierung des [5]Helicens ist jedoch nicht erfolgreich (Abbildung 70). Unter den üblichen Reaktionsbedingungen findet keine Umsetzung des polycyclischen Aromaten statt. Gleiche Ergebnisse konnten auch für die Reaktion mit Perylen als Edukt beobachtet werden.

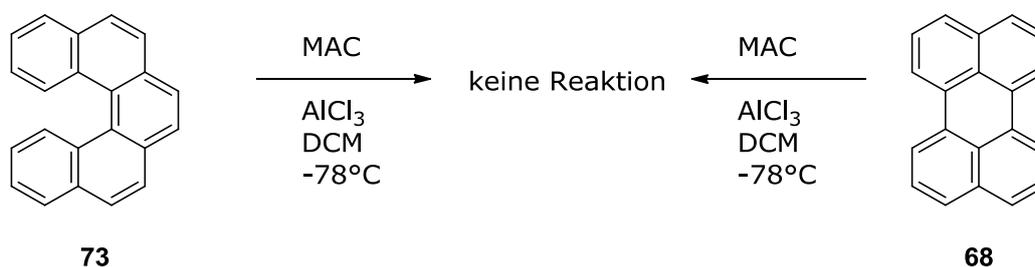


Abbildung 70. Reaktion von [5]Helicen und Perylen mit Methacrylsäurechlorid (MAC) unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen.

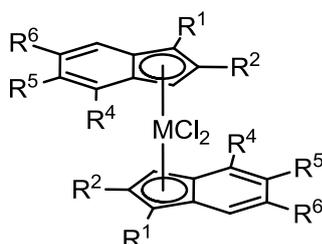
S. DEISENHOFER hat im Rahmen ihrer Dissertation eine alternative Syntheseroute ausgehend von Methacrylsäure und unter zu Hilfenahme von Polyphosphorsäure bzw. EATONS-Reagens (10%ig Lösung von P_4O_{10} in Methansulfonsäure) beschrieben. Diese Synthesen eignen sich besonders bei Indenylsystemen, die aufgrund ihrer Substituenten für die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung und insbesondere für die nachfolgende NAZAROV-Cyclisierung zu stark deaktiviert sind, da durch die Acylierung ein weiterer deaktivierender Substituent in das System eingeführt wird.^[234] Die von DEISENHOFER gewählte Syntheseroute erweist sich auch im Fall des Perylens als nützlich. Mindestens Spuren eines Produkts können NMR-spektroskopisch erkannt werden. Allerdings liegt dieses im Gemisch mit dem Edukt vor und kann aufgrund der gleichen, schlechten Löslichkeit beider Substanzen nicht getrennt werden.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick**
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

VIII. Zusammenfassung und Ausblick

Etheninduzierte Polymerisation von α -Olefinen

Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit wurden verschiedene unverbrückte, auf Indenylliganden basierende Metallocenkatalysatoren untersucht. Diese unterscheiden sich sowohl im Substitutionsmuster der Indenyliganden als auch im verwendeten Gruppe-4-Metall. Im Einzelnen wurden Metallocendichloridverbindungen der folgenden Formel synthetisiert:



wobei gilt:

Kat.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M
50	H	H	H	H	H	Zr
51	H	Methyl	H	H	H	Zr
52	H	Ethyl	H	H	H	Zr
53-Zr	H	Isopropyl	H	H	H	Zr
53-Hf	H	Isopropyl	H	H	H	Hf
54	H	<i>tert</i> -Butyl	H	H	H	Zr
55	H	Cyclohexyl	H	H	H	Zr
56	Methyl	Isopropyl	H	H	H	Zr
57	Methyl	Phenyl	H	H	H	Zr
58	Methyl	Phenyl	H	Methyl	Methyl	Zr
59	Methyl	Phenyl	H	5,6-Cyclopenta-		Zr
60	Methyl	Phenyl	4,5-Cyclobuta-		H	Zr
61	Methyl	Phenyl	4,5-Benzylthiophen		H	Zr
62	Methyl	Ferrocenyl	H	H	H	Zr

Das Polymerisationsverhalten dieser vierzehn Katalysatorvorstufen wurde nach Borat/TIBA-Aktivierung in der Ethen- und Propen-Homopolymerisation sowie in Copolymerisationsreaktion von Ethen mit seinen höheren Homologen untersucht. Alle Komplexe sind in der Ethen-Homopolymerisation katalytisch aktiv. Es werden Molekulargewichte von bis zu 1,400,000 g/mol erreicht. In der Propen-Homopolymerisation hingegen sind nur sehr geringe Polymerisationsaktivitäten zu beobachten. Auch die Molekulargewichte überschreiten kaum 10,000 g/mol. Eine Ausnahme hiervon bilden die gering substituierten Komplexe **50** bis **52**, welche Molekulargewichte von bis zu 80,000 g/mol erreichen. In den folgenden Graphen sind die Molekulargewichte der

erhaltenen Polymere und die Polymerisationsaktivitäten der untersuchten Katalysatorsysteme zusammengefasst (Abbildung 71).

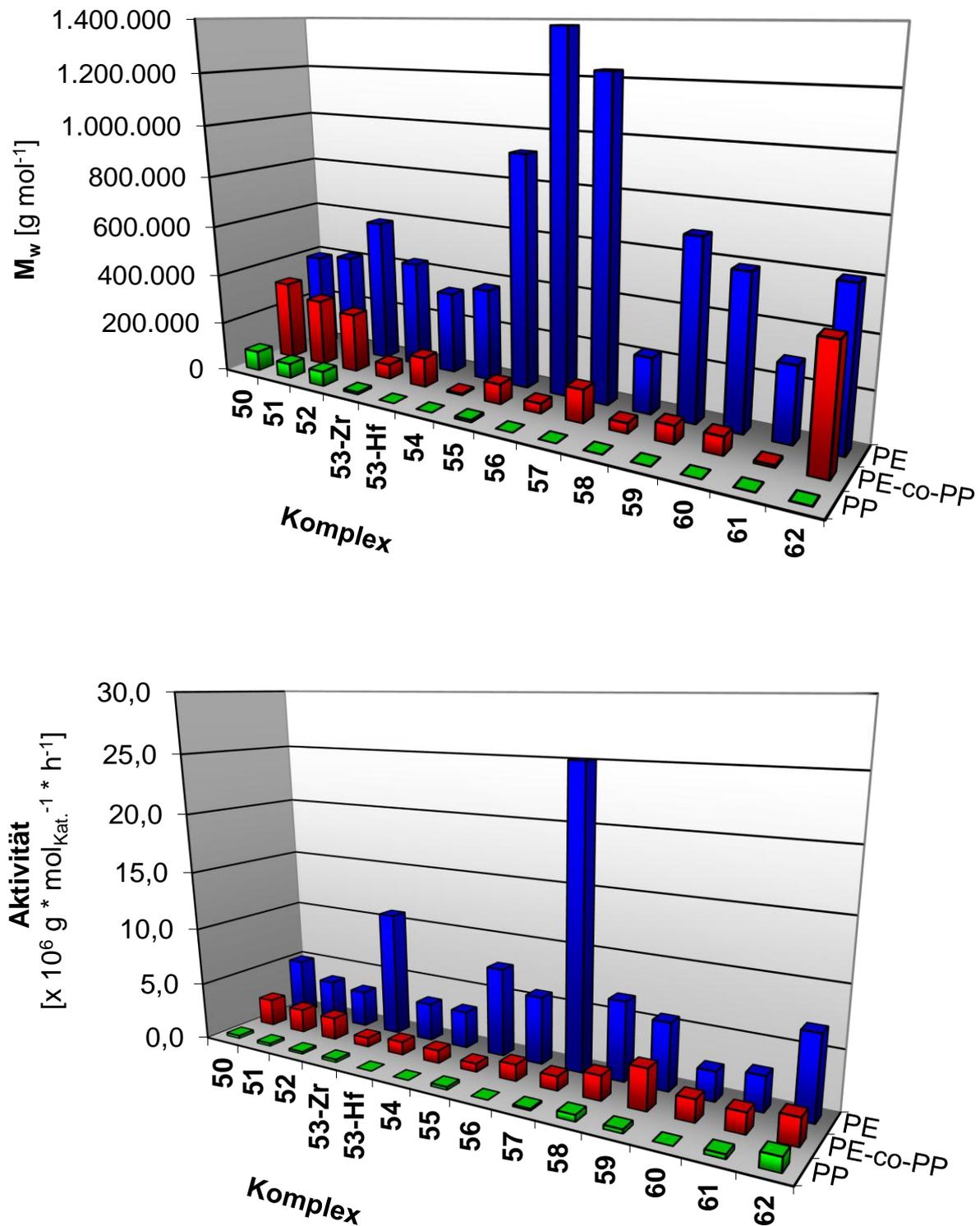


Abbildung 71. Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse aus den Ethen-Homopolymerisationsreaktionen (PE), Propen-Homopolymerisationsreaktionen (PP) und Ethen/Propen-Copolymerisationsreaktionen (PE-co-PPP) mit den Katalysatoren **50** bis **62** (oben: erhaltene Molekulargewichte; unten: ermittelte Polymerisationsaktivitäten).

Überraschenderweise sind die Katalysatorvorstufen **50** bis **62** in der Copolymerisation von Ethen und Propen aktiv. Mit Ausnahme der Komplexe **50**, **51**, **52** und **62**, sind die erhaltenen Molekulargewichte und auch die Aktivitäten sind niedrig. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymermikrostruktur zeigt, dass die Komplexe **53-Zr** und **54** bis **62** ein Polymer bilden, bei dem die Propeneinheiten streng isoliert in das Polymergerüst eingebaut werden. Die entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine konsekutiv eingebauten Propenmoleküle. Dies ist bei den Komplexen **50**, **51**, **52** und **54-Hf** jedoch anders. Hier ist auch die wiederholte Insertion mehrerer Propenmoleküle möglich. Besonders interessant sind die Polymerisationsergebnisse des ferrocenylsubstituierten Komplexes **62**. Das Copolymer von Ethen und Propen, welches mit Komplex **62** erhalten wird, zeichnet sich durch einen Comonomergehalt von etwa 20 mol-% aus, wobei ausschließlich eine isoliert Propeninsertion stattfindet. Gleichzeitig beträgt das Molekulargewicht des Polymers etwa 470,000 g/mol. Die ethengesteuerte Polymerisation kann auch bei Terpolymerisationsreaktionen von Ethen/Propen/1-Hexen sowie Ethen/Propen/4-Methylpent-1-en unter Verwendung des Komplexes **53-Zr** beobachtet werden.

Die Ergebnisse aus den Polymerisationsreaktionen korrelieren gut mit den vorgefundenen Kristallstrukturen (Abbildung 72). Vergleiche der röntgenkristallographischen Daten der Komplexe **52**, **53-Zr**, **53-Hf** und **56** zeigen, dass die Verbindungen **52** und **56** eine Struktur einnehmen, die an die der *ansa*-Metallocene erinnern. Die sterisch anspruchsvolleren Komplexe **53-Zr** und **53-Hf** unterscheiden sich deutlich davon. Hier sind die Liganden entlang der Cp-M-Cp-Achse gegeneinander verdreht, und schirmen so das Metallzentrum deutlich stärker ab.

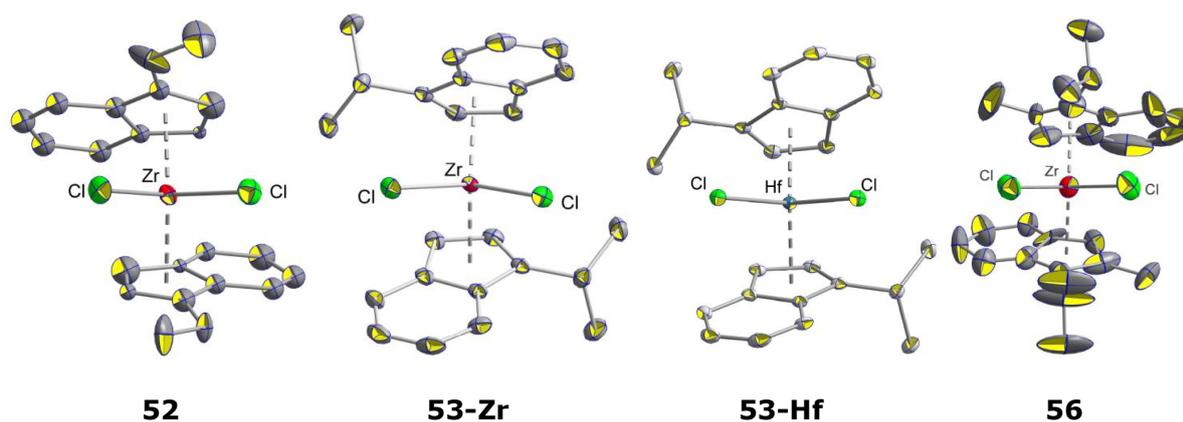


Abbildung 72. ORTEP-Darstellung der Komplexe **52**,^[213] **53-Zr**, **53-Hf** und **56**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Auftreten der markanten Copolymerisationsreaktion kann auf die flexible Struktur der unverbrückten Metallocene zurückgeführt werden. Die Ethenpolymerisation ist ohne Probleme möglich (Abbildung 73 (a)). Wird jedoch Propen in die Polymerkette inseriert, führt dies zu einem sterischen Konflikt zwischen der Methylseitengruppe im

Polymer und dem Indenylliganden im Katalysator (Abbildung 73 (b)). Dieser reagiert auf den Konflikt mit einer leichten Änderung der Komplexstruktur durch eine Rotation um die Cp-Metall-Achse. In der neuen Struktur ist das Metallzentrum nun noch besser stärker abgeschirmt. Dadurch wird eine erneute Koordination und Insertion von Propen unterbunden. Nach einem Propenmolekül kann als nächstes Monomer nur das sterisch anspruchslose Ethen mit dem Katalysator reagieren. Dies reaktiviert den Katalysator und führt zu der beobachteten etheninduzierten Copolymerisation. Nach der Insertion kann der Komplex wieder seine ursprüngliche Struktur einnehmen (Abbildung 73 (a)). Nun ist auch eine erneute Propeninsertion möglich und die beobachtete etheninduzierte Polymerisation wird fortgesetzt.

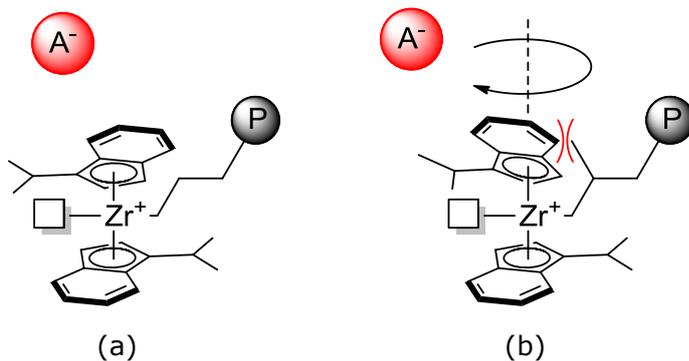


Abbildung 73. Hypothetischer Mechanismus der etheninduzierten Copolymerisation: a) Komplexstruktur nach Etheninsertion, (b) Sterischer Konflikt zwischen wachsender Polymerkette und Liganden zwingt den Komplex nach der Propeninsertion zur Strukturänderung durch Rotation um die Cp-M-Cp-Achse.

Zur Überprüfung des hypothetischen Polymerisationsmechanismus der hier vorgestellten Katalysatoren sind allerdings quantenmechanische Berechnungen der wichtigsten Übergangsstufen notwendig, da diese experimentell nicht greifbar sind. Dazu sollten mindestens die Energieminima der folgenden Zwischenstufen untersucht werden: (i) der Komplex mit einer wachsenden Polymerkette, in der als letztes Monomer ein Ethenmolekül insertiert wurde sowie einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum, (ii) der Komplex mit einer wachsenden Polymerkette, in der als letztes Monomer ein Propenmolekül insertiert wurde sowie einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum, (iii) die Koordinationsmöglichkeiten eines Ethenmoleküls nach der Insertion eines Propenmoleküls sowie (iv) die Koordinationsmöglichkeiten eines Propenmoleküls nach der Insertion eines Propenmoleküls. Zusätzliche kristallographische Daten der höher substituierten Komplexe könnten zusätzlich den vorgeschlagenen Mechanismus stützen.

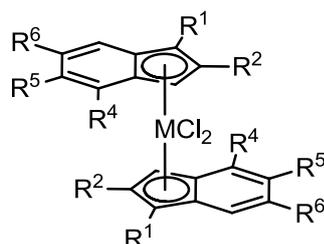
Insgesamt stellt die Klasse der hier vorgestellten unverbrückten Metallocendichloridkomplexe weiterhin ein interessantes Forschungsgebiet dar. Das sterisch besonders anspruchsvolle, ferrocenylsubstituierte Metallocendichlorid **62** vereint den isolierten Einbau des Comonomeren mit hohen Molekulargewichten der resultierenden Copolymere. Durch Verringerung des Ethengehalts im Monomergemisch ist so durchaus eine streng alternierende etheninduzierte Co- oder auch Terpolymerisation denkbar.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook**
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

IX. Summary and Outlook

Ethene-triggered Polymerization of α -Olefins

The first part of this work focused on the study of several different unbridged, indenyl-based metallocene catalysts. Those complexes differ in their substitution pattern as well as in the applied group 4 metal. The following formula provides an overview of the synthesized metallocene dichloride complexes:



with:

Cat.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M
50	H	H	H	H	H	Zr
51	H	methyl	H	H	H	Zr
52	H	ethyl	H	H	H	Zr
53-Zr	H	isopropyl	H	H	H	Zr
53-Hf	H	isopropyl	H	H	H	Hf
54	H	<i>tert</i> -butyl	H	H	H	Zr
55	H	cyclohexyl	H	H	H	Zr
56	methyl	isopropyl	H	H	H	Zr
57	methyl	phenyl	H	H	H	Zr
58	methyl	phenyl	H	methyl	methyl	Zr
59	methyl	phenyl	H	5,6-cyclopenta-		Zr
60	methyl	phenyl	4,5-cyclobuta-		H	Zr
61	methyl	phenyl	4,5-benzylthiophene		H	Zr
62	methyl	ferrocenyl	H	H	H	Zr

The polymerization behavior of these fourteen catalyst precursors was studied upon borate/TIBA activation in ethene and propene homopolymerization reactions as well as in co-polymerization reactions of ethene with its higher homologues. All complexes are highly active in the ethene homopolymerization. Molecular weights of up to 1,400,000 g/mol were achieved. By contrast, only very low polymerization activities could be observed in propene homopolymerization reactions, combined with molecular weights of the resulting polymers of less than 10,000 g/mol. Exceptions are the low substituted complexes **50** to **52** which are able to produce propene homopolymers with molecular weights of up to 80,000 g/mol. The following schemes provide an overview of the

obtained molecular weights and the polymerization activities of said catalyst systems (Figure 1):

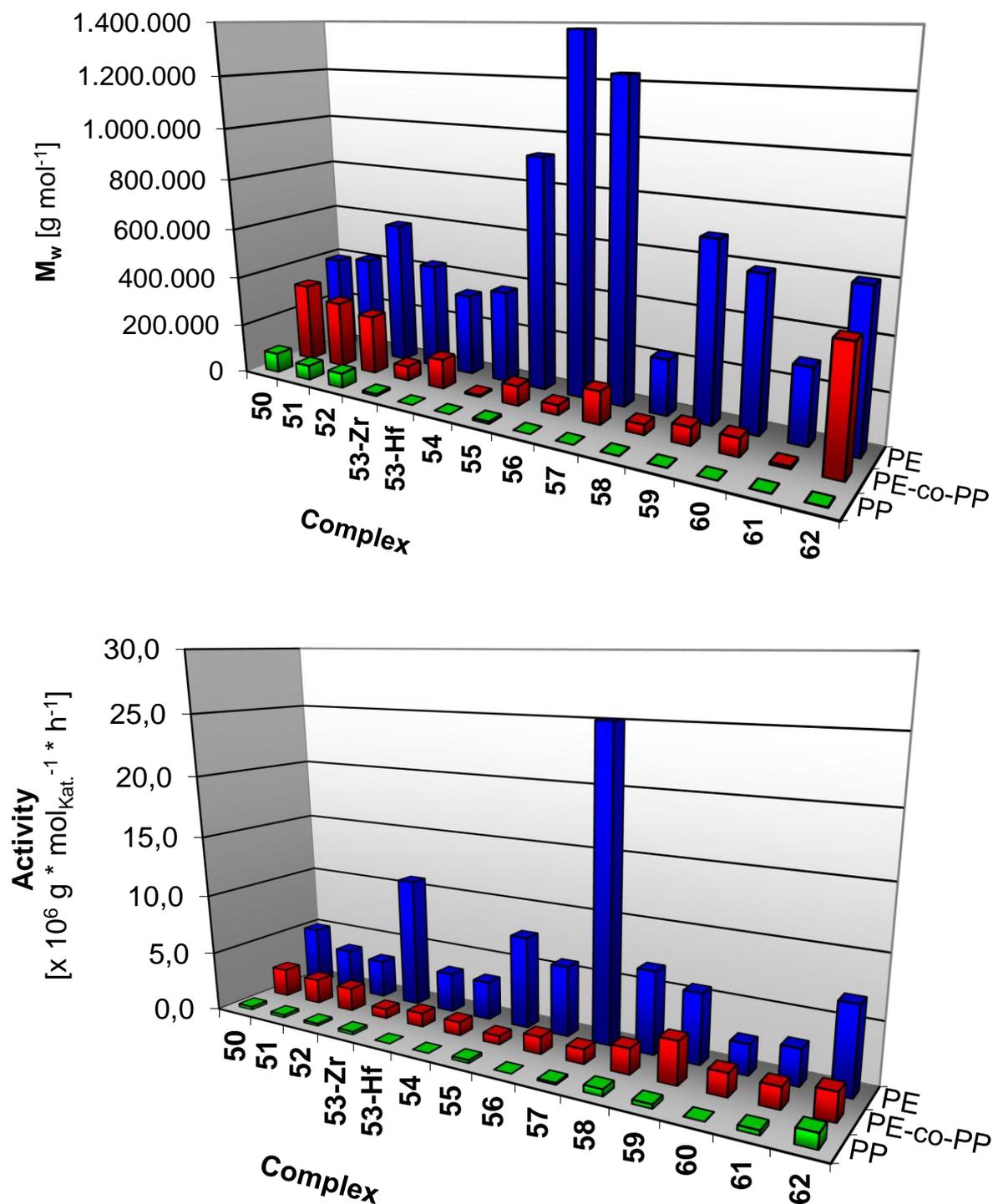


Figure 1. Summary of the polymerization results from the ethene homopolymerization reactions (PE), the propene homopolymerization reactions (PP) and the ethene/propene co-polymerization reactions (PE-co-PP) using the complexes **50** to **62** (top: obtained molecular weights; below: observed polymerization activities).

Surprisingly, all of the catalyst precursors **50** to **62** are active in the co-polymerization of ethene and propene. With the exception of the complexes **50**, **51**, **52** and **62**, all complexes are characterized by having low polymerization activities and

result in low molecular weight polymers. NMR spectroscopic studies on the microstructures of the obtained polymer reveal that complexes **53-Zr** and **54** to **62** form co-polymers in which the propene monomer units are inserted in a strictly isolated fashion. The corresponding ^{13}C NMR spectra show no consecutively inserted propene molecules. However, this is in contrast to the co-polymer microstructure obtained by the complexes **50** to **52** and **54-Hf**. These complexes allow also the repeated insertion of several propene molecules. Especially complex **62** affords interesting results in its polymerization reactions. The co-polymers of ethene and propene obtained with this complex **62** are characterized by their high co-monomer content of about 20 mole-% combined with an exclusively isolated propene insertion. Additionally, the molecular weight of the polymer is about 470,000 g/mol. The ethene-triggered polymerization is also observed in the ter-polymerization reactions of ethene/propene/1-hexene as well as ethene/propene/4-methylpent-1-ene applying complex **53-Zr** as catalyst.

The obtained results of the polymerization reactions are in good correlation with the crystal structures discovered for the metallocene dichloride complexes (Figure 2). By comparing the data of the X-ray structure analyses of complexes **52**, **53-Zr**, **53-Hf** and **56** it was found that the compounds **52** and **56** adopt a structure which is similar to the ones observed in *ansa*-metallocenes. The structures of the sterically more demanding complexes **53-Zr** and **53-Hf** clearly differ from those. Here, the ligands are rotated along the Cp-M-Cp axis towards each other, resulting in a more efficient sterical shielding of the metal center.

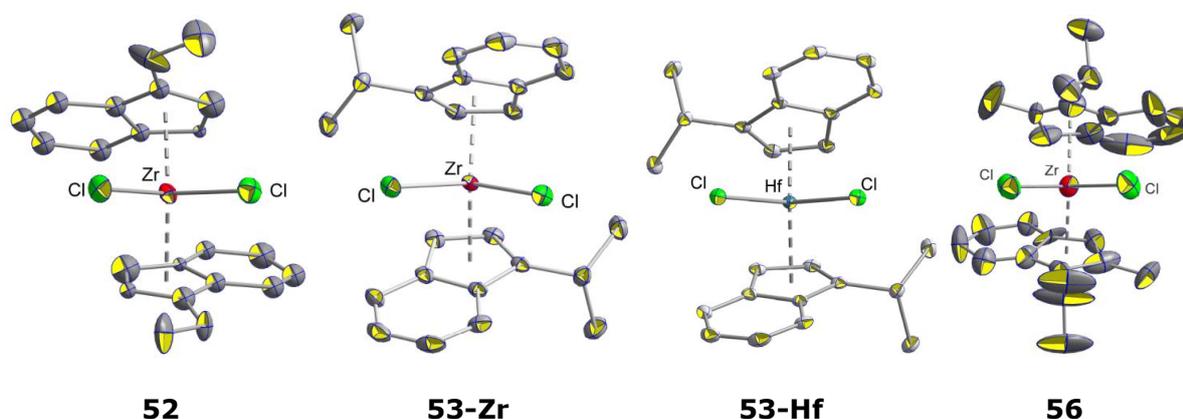


Figure 2. ORTEP-Plot of complexes **52**,^[213] **53-Zr**, **53-Hf** and **56**. The atoms are drawn with 50% thermal ellipsoids. Protons are omitted for clarity.

The remarkable behavior observed in its co-polymerization reactions can be explained by the structural flexibility of the unbridged metallocene complexes. The polymerization of ethene is possible without of any problems (Figure 3 (a)). However, if the more demanding propene is inserted, a sterical conflict between the methyl group now attached to the growing polymer chain and the indenyl moieties of the catalyst occurs (Figure 3 (b)). The catalyst answers to this conflict with a slight adaption of its

structure by a rotation of the ligands around the Cp-M-Cp axis. The new structure reduces the sterical conflicts with the growing monomer chain, but also results in a more efficient shielding of the metal center. Hence, the coordination and insertion of a further propene molecule is suppressed. Only the sterically less demanding ethene is able to react with the catalyst after propene insertion. However, the ethene insertion again activates the catalyst: the steric conflict is reduced and a further propene molecule may be inserted afterwards (Figure 3 (a)). Thus, the observed ethene-triggered co-polymerization proceeds.

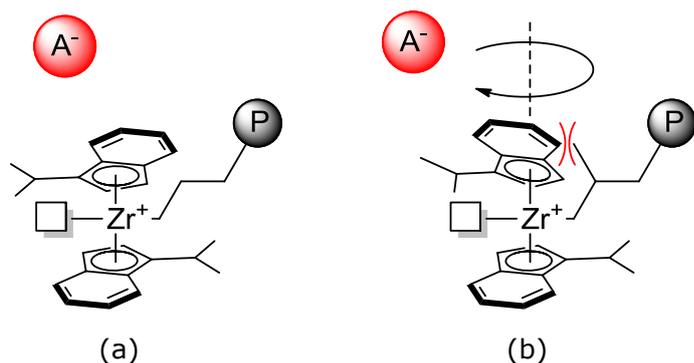


Figure 3. Hypothetic mechanism of the ethene-triggered co-polymerization: a) complex structure after ethene insertion; (b) steric conflict between the growing polymer chain and the ligand system after propene insertion enforces structural amendments in the complexes by rotation along the Cp-M-Cp axis.

In order to substantiate this hypothetical polymerization mechanism of the catalysts reported in this study, theoretical calculations of the most important transition states would be necessary, as these are not experimentally observable. Therefore, the energy minima of the following transition states would have to be studied: (i) the complex bearing a growing polymer chain in which the last inserted monomer is an ethene molecule, and a vacant coordination site at the metal center, (ii) the complex bearing a growing polymer chain in which the last inserted monomer is a propene molecule, and a vacant coordination site at the metal center, (iii) the ability of the coordination of an ethene molecule after the insertion of a propene molecule and (iv) the ability of the coordination of a propene molecule after the insertion of a propene molecule.

In conclusion, the class of unbridged metallocene dichloride complexes still remains an interesting research area. The sterically demanding, ferrocenyl-substituted metallocene dichloride **62** combines the isolated incorporation of the co-monomer into the polymer chain with high molecular weights of the resulting co-polymer. By the reduction of the ethene content in the monomer mixture strictly alternating ethene-triggered co- or ter-polymerization reactions are conceivable.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen**
 - als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation

Obwohl der Ursprung der katalytischen Polymerisation von α -Olefinen in der Entdeckung der Oligomerisierung von Ethen durch Aluminiumalkyle liegt (Abbildung 74),^[235] sind nur wenige Katalysatoren auf der Basis von Hauptgruppenelementen in der Literatur beschrieben. Stattdessen wurde dieser Bereich der Katalyse stets von den Übergangsmetallen - zunächst von den frühen, und seit etwa Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts auch zunehmend von den späten Übergangsmetallen - dominiert.

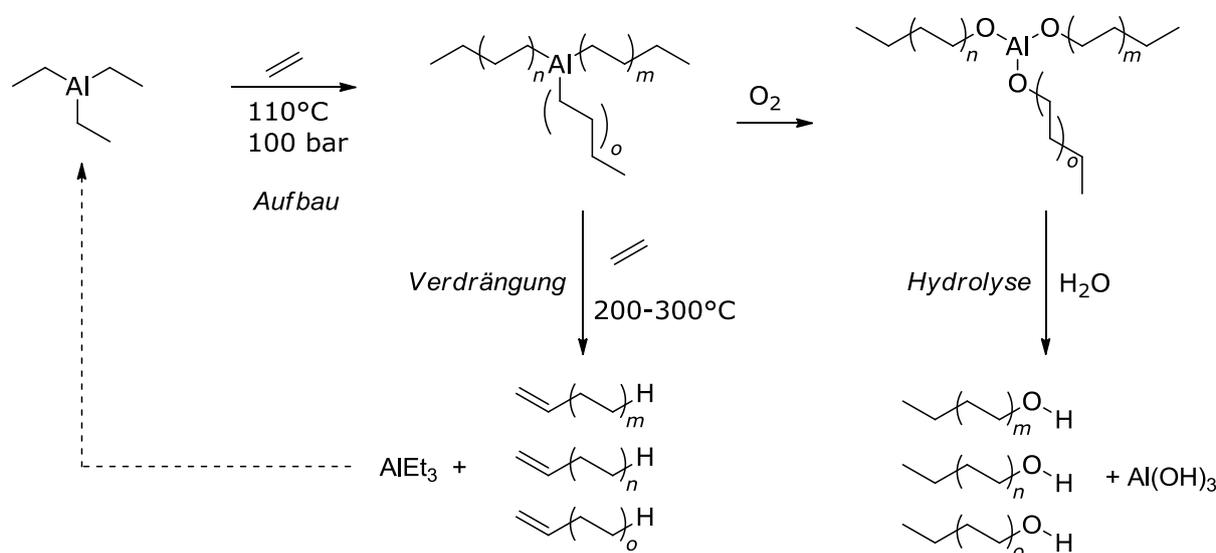


Abbildung 74. Aufbau-Reaktion nach ZIEGLER *et al.*^[236]

Die Ursache für die überragende Stellung der Übergangsmetalle liegt in der leichten Verfügbarkeit der d -Orbitale, welche eine Aktivierung kleiner Moleküle, wie z. B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Olefine, sowie einen leichten Wechsel der Oxidationsstufen ermöglichen. Da jedoch auch Übergangsmetalle, bei denen die Beteiligung der d -Orbitale keine Rolle spielt, katalytisch aktiv sein können, darf diese Betrachtung nicht so vereinfacht werden.^[237] Dies gilt z. B. für die Polymerisation von Olefinen mit Lanthanoid-Komplexen.^[238-241] Aufgrund dieser Überlegungen sind auch katalytische Reaktionen durch Hauptgruppenelemente denkbar. Die wichtigsten Vorteile vieler Hauptgruppenelemente liegen in ihrem niedrigen Preis, ihrer weitgehenden Biokompatibilität und der oftmals leichteren Verfügbarkeit. Da zu diesem Thema bislang keine Übersichtsartikel verfasst wurden soll im Folgenden soll zunächst ein Überblick über Hauptgruppenelementkomplexe in der Polymerisationskatalyse gegeben werden, bevor siliciumorganische Verbindungen im speziellen auf ihr Polymerisationsverhalten hin betrachtet werden.

5. Hauptgruppenelemente in der Katalyse

Das grundsätzliche Problem bei der Literaturrecherche nach polymerisationsaktiven Hauptgruppenverbindungen, die gemäß einem koordinativen Insertionsmechanismus reagieren, ist ein terminologisches. Die Begriffe „Initiator“ und „Katalysator“ werden häufig äquivalent verwendet. Auch wenn die Bezeichnung „Initiator“ in Bezug auf die radikalische, anionische oder kationische Polymerisation eigentlich eindeutig ist, wird in der Literatur auch für solche Initiatoren fälschlicherweise der Begriff Katalysator verwendet. Der definitionsgemäße Unterschied liegt darin, dass ein Katalysator sich sowohl durch den katalytischen Einbau des Monomers, als auch durch die katalytische Bildung zahlreicher Polymerketten durch jedes aktive Zentrum auszeichnet während ein Initiator nur eine Polymerkette initiieren kann (vgl. lebende Polymerisation). Im Rahmen der folgenden Übersicht, wird – im Sinne dieser Definition - ein besonderes Augenmerk auf Katalysatoren gelegt. Verbindungen, die im eigentlichen Sinn als Initiator fungieren, werden nur in Ausnahmefällen betrachtet.

Aufgrund der chemischen Verwandtschaft – der Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente (PSE) - werden an dieser Stelle nur die Hauptgruppenelemente der Gruppen 2, 13 und 14 des PSE in Betracht gezogen. Die Recherchen zu dieser Arbeit ergaben, dass die Elemente der Gruppen 1, 15, 16, 17 und 18 bislang nicht in Polymerisationsreaktionen in Erscheinung getreten sind, bei denen nachweislich ein Insertionsmechanismus vorliegt.

Die Erdalkalimetalle. Die Elemente der Gruppe 2 des PSE sind typische Metalle. Während das Beryllium in seinem Verhalten eher dem Aluminium gleicht (Schrägbeziehung im PSE), unterscheiden sich seine höheren Homologen deutlich von dem Element der zweiten Periode.

Beryllium. Obwohl Berechnungen gezeigt haben, dass Berylliumkationen gute katalytische Eigenschaften in der Olefinpolymerisation aufweisen sollten,^[242] gibt es nur wenige Berichte über deren Einsatz. Dies ist mit Sicherheit in der außerordentlichen Toxizität der Berylliumverbindungen begründet.^[237] Dennoch beschreibt ZIEGLER für Berylliumalkyle in der Polymerisation von Olefinen ein ähnliches Verhalten wie für Aluminiumalkyle.^[243] Gleiches wird von NATTA *et al.* berichtet.^[244]

Magnesium. Eine indische Patentschrift aus dem Jahr 2001 berichtet von der Olefinpolymerisation mit Magnesiumorganen.^[245] Bedauerlicherweise ist nur eine Zusammenfassung dieses Patents online zugänglich. Diese ist so allgemein gehalten, dass keine nähere Auskunft darüber gegeben werden kann.

Calcium. Auch von auf Calcium basierenden, polymerisationsaktiven Katalysatoren wird berichtet. Bereits 1971 patentierte die SUN OIL COMPANY calciumorganische Verbindungen zur Polymerisation von Styrol und 1,3-Butadien. Dazu wurden Phenylcalciumiodidaminkatalysatoren und Diphenylcalciumaminkatalysatorsysteme verwendet.^[246] Diese Ideen wurde einige Jahre später wieder aufgenommen. HARDER *et al.* haben Katalysatoren auf Calciumbasis entwickelt, die Styrol polymerisieren.^[247, 248] Es handelt sich dabei um eine Calcium-medierte Polymersation, welche vermutlich nach einem anionischen Mechanismus verläuft. Die Ligandenstruktur hat jedoch einen deutlichen Einfluss auf die Taktizität des Polymers, was die Koordination der Monomere und der Polymerkette an das Metallzentrum belegt. Vergleiche auch Strontium.

Strontium. In einem Patent der Firma MICHELIN & CIE. wird von Polymerisationskatalysatoren des Typs $\text{Me}(\text{MR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ berichtet, wobei Me ein Metall der zweite Hauptgruppe, M ein Metall der dritten Hauptgruppe und R ein organischen Rest ist. Besonders hervorgehoben werden hier $\text{Ca}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$, $\text{Ba}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$, $\text{Sr}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$, sowie $\text{Ba}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$. Da diese Verbindungen zur Polymerisation von Butadien und Styrol verwendet und zusätzlich Lithiumalkyle als Cokatalysatoren zugegeben wurden, ist von einer Polymerisation nach einem anionischen Mechanismus auszugehen.

Barium. Bariumkomplexe finden über die beim Strontium erwähnten Verbindungen hinausgehend praktisch keine Anwendung in der Olefinpolymerisation. Lediglich die Verwendung als Initiator in der stereoregularen Polymerisation von Acrylnitril wird in der Patentliteratur erwähnt.^[249]

Die Triele. Aus der Gruppe der Triele ist lediglich das Bor ein Halbmetall. Die höheren Homologen gehören zur Gruppe der Metalle. Aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem und der Verwandtschaft zum Aluminium, ist es nicht verwunderlich, dass Reaktionen analog der Aufbaureaktion auch mit den anderen Elementen der 13. Gruppe durchgeführt wurden.

Bor. Die ersten Beobachtungen über die Polymerisation von Olefinen mittels Borfluorid wurden von DEVILLE gemacht, der Pinen in Colophen überführte.^[250] Wenig später haben BUTLEROW *et al.*^[251], LANDOLPH *et al.*^[252] sowie GASSELIN *et al.*^[253] herausgefunden, dass sich auch andere Olefine, wie z. B. Propen und Amylen, mittels Bortrifluorid zu höheren Kohlenwasserstoffen polymerisieren lassen. HOFMANN *et al.* gelangen schließlich auch die Polymerisation von Ethen zu mehr oder weniger stark viskosen Ölen.^[254] Als günstige Bedingungen für diese Reaktion wurde ein

Gewichtsverhältnis von BF_3 zu C_2H_4 von 1:10 und Raumtemperatur ermittelt. Bereits in den frühen Veröffentlichungen wird von einer Beschleunigung der Reaktion durch die Zugabe geringer Mengen Wasser, Flusssäure oder Übergangsmetallen, wie z. B. Nickel, berichtet.^[255] Die erhaltenen Polymere variieren von Ölen mit wenigen Hundert Wiederholungseinheiten bis hin zu hochmolekularen Produkten mit Molekulargewichten von über 200,000 g/mol. Einen guten Überblick über die ersten BF_3 -katalysierten Polymerisationsreaktionen liefert ein früher Übersichtsartikel von KÄSTNER.^[255] Neuere Berichte finden sich lediglich in der Patentliteratur und befassen sich ebenfalls mit auf BF_3 basierenden Katalysatorsystemen.^[256, 257]

Analog der Aufbaureaktion wurde schon bald nach ZIEGLERS Entdeckung auch über Reaktionen von Trialkylboranen mit Ethen berichtet.^[258] Diese verlaufen unter ähnlichen Bedingungen wie im Fall des Aluminiums. Trotzdem ist der Bereich der Olefinpolymerisation durch organische Borverbindungen in deutlich geringerem Umfang untersucht worden, als dies für sein höheres Homologes der Fall ist.

Aluminium. Erste Hinweise auf das polymerisationsaktive Verhalten von Aluminiumverbindungen wurden bereits in den 1930er Jahren entdeckt. HUNTER *et al.* berichteten von der „Polymerisation“ von Acetylen sowie Isobuten zu Ölen in der Gegenwart von AlCl_3 , während Ether- und Aminaddukte des AlCl_3 keine katalytische Aktivität zeigen.^[259] Gleiches gilt für die Polymerisation von Ethen. Weder Aluminium(III)chlorid, noch dessen Addukte vermögen das einfachste Olefin zu polymerisieren bzw. zu oligomerisieren. 20 Jahre später gelang ZIEGLER und seinen Mitarbeitern jedoch die Entdeckung der sogenannten „Aufbaureaktion“, der wiederholten migratorischen Insertion von Ethen in eine bestehende Aluminium-Kohlenstoff-Bindung.^[260, 261] Diese Entdeckung und deren Weiterentwicklung führte letztendlich zum „MÜHLHEIMER NORMALDRUCK-VERFAHREN“, sowie zur isotaktischen Polymerisation von Propen durch NATTA *et al.* (Kapitel 2).^[262] Seither wurden eine Vielzahl neue Aluminiumorganische Verbindungen synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität insbesondere in der Olefinpolymerisation getestet. Einige Beispiele sind in Abbildung 75 dargestellt.^[263]

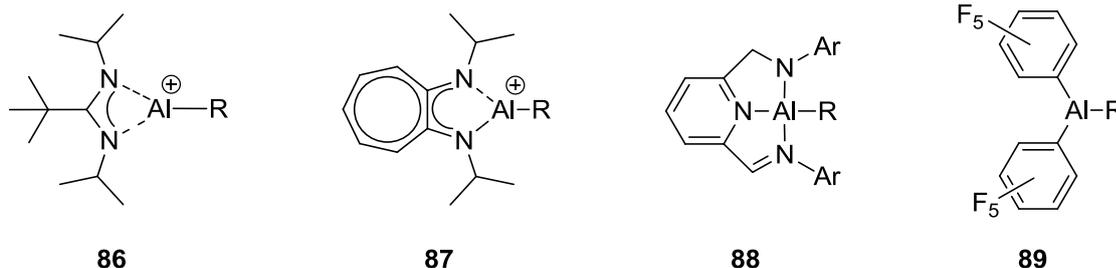


Abbildung 75. Beispiele einiger polymerisationsaktiver Aluminiumverbindungen.

Zahlreiche theoretische Berechnungen der möglichen Übergangszustände während der Polymerisation von BUDZELAAR *et al.* deuten darauf hin, dass ein dinuklearer Mechanismus nicht völlig ausgeschlossen werden kann, während jedoch ein mononuklearer Mechanismus wahrscheinlicher ist.^[263, 264]

Gallium, Indium, Thallium. Insbesondere vom Gallium, aber auch vom Indium und Thallium sind einige Komplexe bekannt, die denen des Aluminiums entsprechen. Trotzdem ist keine dieser Verbindungen im Zusammenhang mit der Polymerisation von Olefinen, in denen diese Elemente als katalytisch aktive Zentren betrachtet werden, berichtet worden.

Die Tetrele. Die Elemente der Gruppe 14 des PSE zeichnen sich durch sehr unterschiedliche Eigenschaften aus. In dieser Gruppe vollzieht sich der Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Verhalten an der Grenze zwischen Germanium und Zinn. Während vom Kohlenstoff aufgrund seines nichtmetallischen Charakters keine katalytische Aktivität bekannt ist, sind in der Literatur Berichte über die Polymerisation von α -Olefinen durch alle seines höheren Homologen, dem Silicium, zu finden. In den Fällen der übrigen Elemente der Gruppe 14 ist die Rolle der Metalle als aktives Zentrum einer Insertionspolymerisation mit Vorsicht zu betrachten.

Silicium. In der Literatur wird von zwei verschiedenen auf Silicium basierenden Katalysatorsystemen berichtet, welche in der Lage sind Olefine zu polymerisieren. Zum einen handelt es sich dabei um Silicium-Salen- und -Salophen-Komplexe, welche mit MAO in eine aktive Spezies überführt werden.^[265] Ein anderes Katalysatorsystem sind die von WEST *et al.* entwickelten stabilen Silylene.^[266, 267] Beide Systeme werden in Kapitel 6.4 eingehend betrachtet.

Germanium. Theoretische Betrachtungen der Wechselwirkungen von Germylenen mit Ethen haben gezeigt, dass Germylene mit Ethen im Gegensatz zu Carbenen zunächst einen π -Komplex bilden, der dann als Ausgangspunkt für die Polymerisation von Ethen dienen kann.^[268] In Experimenten konnte dies jedoch nicht nachgewiesen werden.^[269]

Zinn. Im Gegensatz zu den Germylenen sind keine Reaktionen von Stannylenen mit einfachen Olefinen bekannt. Lediglich mit gespannten Cycloalkinen sowie mit konjugierten Dienen gehen Stannylene Verbindungen ein. Diese führen jedoch nicht zu polymeren Strukturen.^[269] Des Weiteren wird berichtet, dass SnCl_4 sowohl in der Polymerisation von Olefinen und deren Copolymerisation mit Isocyanaten^[270] als auch in der Polymerisation von substituierten Actylenen erfolgreich eingesetzt werden kann.^[271]

In beiden Fällen dient das Zinn(IV)chlorid aber lediglich als LEWIS-Säure und die Polymerisation erfolgt nach einem kationischen Mechanismus. INGOLD *et al.* beschreiben die katalysierende Wirkung von SnS in der Dimerisierung von Cyclopentadien leider nur unzureichend. Über Reaktionen mit weiteren Olefinen wird nicht berichtet.^[272]

Blei. 1958 haben MACMILLAN und GILCHRIST berichtet, dass ein Katalysatorsystem bestehend aus einer tetravalenten Bleiverbindung (z. B. PbO_2 , $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$) und einer metallorganischen Verbindung der Gruppen 1, 2 oder 3 des PSE (z. B. Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyle) in der Lage sind Monomere wie Ethen, Styrol, Vinylester, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Tetrafluorethen und weitere zu polymerisieren.^[273] Mechanistisch handelt es sich hierbei nach Meinung der Autoren um eine freie radikalische Polymerisation. Aufgrund der anwesenden Lithium- und Aluminiumalkyle, kann allerdings auch ein anionischer Polymerisationsmechanismus möglich sein. Die ROHM AND HAAS COMPANY hat in einem Patent aus dem Jahr 1955 von einem Katalysatorsystem berichtet, welches aus einem Aluminiummethylsesquibromid und einem Blei(IV)alkyl besteht.^[274] Hierbei ist allerdings schwierig zu beurteilen, welchen Einfluss das Bleialkyl auf die Polymerisation hat, da Aluminiumalkyle bekanntermaßen (besonders unter den hier angewendeten harschen Reaktionsbedingungen) ebenfalls zu Polymerisationsreaktionen fähig sind. Neben diesen Berichten finden sich einige Publikationen, in denen Blei als Cokatalysator genutzt wird.^[275, 276]

6. Siliciumorganische Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren

6.1. Idee und Hintergrund

Die Überlegung zur Verwendung siliciumorganischer Verbindungen als Katalysatoren bzw. Katalysatorvorstufen in der Polymerisation von α -Olefinen beruht auf der Verwandtschaft zwischen dem Silylium-Ion $[\text{SiR}_3]^+$, Trialkylaluminium AlR_3 und dem Metallocenkomplexen der Übergangsmetalle der Gruppen 3 und 4 (z. B. Cp_2YR und $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$).

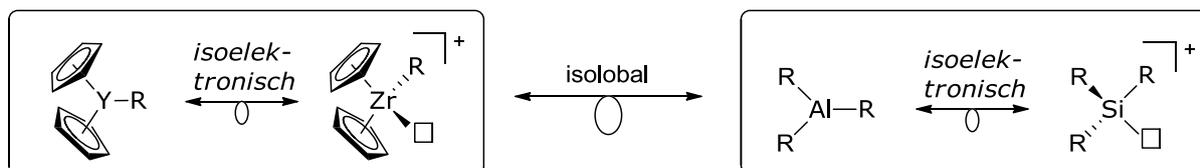


Abbildung 76. Beziehungen verschiedener Katalysatoren zueinander sowie deren Elektronenstruktur (R = Alkyl, \square = freie Koordinationsstelle).

Aus den ähnlichen elektronischen Eigenschaften resultieren auch analoge Verhalten in Reaktionen zwischen dem Elementorganyl $(\text{LL})\text{ER}$ und einer ungesättigten Verbindung $\text{R}'=\text{R}''$:

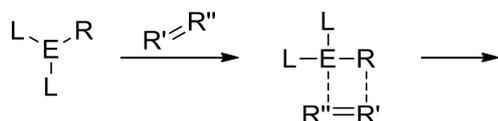


Abbildung 77. Schematische Darstellung der Reaktion zwischen einem Elementorganyl $(\text{LL})\text{ER}$ [L = Ligand, E = Element der Gruppen 3, 4, 13 und 14 mit Ausnahme des Kohlenstoffs] mit einer ungesättigten Verbindung $\text{R}'=\text{R}''$ (R = H, Alkyl, R' = C, N, O, R'' = C, N, O).

Tabelle 16. Zusammenfassung bekannter Reaktionen.^[183]

	$(\text{LL})\text{YR}$	$[(\text{LL})\text{ZrLLR}]^+$	$(\text{LL})\text{AlR}$	$[(\text{LL})\text{SiR}]^+$
R=H R''=C R'''=C	Hydrometallierung	Hydrozirkonierung	Hydroaluminierung	Hydrosilylierung
R = Alkyl R''=C R'''=C	Polymerisation, Oligomerisierung	Polymerisation	Oligomerisierung „Aufbau-Reaktion“	?

Auch die sogenannte Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente gibt Hinweise auf eventuell vorhandene Aktivitäten von Siliciumorganen in der Polymerisationskatalyse. Demnach sollte ein ähnliches chemisches Verhalten von Bor und Silicium zu erwarten sein. Typische Reaktionen des Bors sind beispielsweise die Hydroborierung

oder die Carbaborierung.^[236] Da Bor auch in der Oligomerisierung von Olefinen aktiv ist, könnte dies auch für Silicium gelten.

Aufgrund der Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten ist es eine durchaus interessante Fragestellung, zu untersuchen, ob elektrophile Siliciumorganyle bereitwillig Reaktionen mit α -Olefinen eingehen oder sogar in der Lage sind diese zu polymerisieren. Ausgehend von literaturbekannten, auf Silicium basierenden Polymerisationskatalysatoren werden zunächst verschiedene kationische Spezies in ihrem Polymerisationsverhalten untersucht, bevor auch elektrophile anionische Siliciumverbindungen in die Betrachtungen mit einbezogen werden.

6.2. Allgemeine Eigenschaften elektrophiler siliciumorganischer Verbindungen

Vergleicht man das Element Silicium mit seinem leichteren Homologen, dem Kohlenstoff, so fallen schnell viele Analogien in deren Chemie auf. Beide Elemente nehmen im Grundzustand die Konfiguration s^2p^3 ein, wobei die Energiedifferenz zwischen den s - und p -Valenzorbitalen sehr ähnlich ist (Si: 5,4 eV; C: 5,3 eV). Beide Elemente bilden viele analoge niedermolekulare Verbindungen (z. B. EH_4 , E_2H_6 , EX_4 , EO , EO_2) sowie polymere Ketten.^[183] Viel interessanter sind indes die zahlreichen Unterschiede, die es zwischen Silicium und Kohlenstoff gibt. So führt die niedrige Elektronegativität des Siliciums zu einer Umkehr der Bindungspolarität in den Element-Wasserstoff-Bindungen. Das Silicium weist weiterhin eine verringerte Bereitschaft zur Hybridisierung seines s -Orbitals sowie eine geringere Neigung zur Ausbildung von π -Bindungen auf. Außerdem besitzt es die Möglichkeit der Ausbildung von 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen. Diese Eigenschaften, welche als eine Mischung aus organischer und anorganischer Chemie betrachtet werden können, kennzeichnen die Chemie des Siliciums. Der größte Unterschied zwischen Silicium und Kohlenstoff besteht in ihrem Koordinationsverhalten. Der gewöhnliche Koordinationszustand ist für beide Elemente tetravalent. Im Gegensatz zum Kohlenstoff besitzt Silicium jedoch eine ausgeprägte Chemie hyperkoordinativer Verbindungen, zu denen sogar hepta- und octakoordinierte Siliciumverbindungen gehören (Abbildung 78).^[277-279]

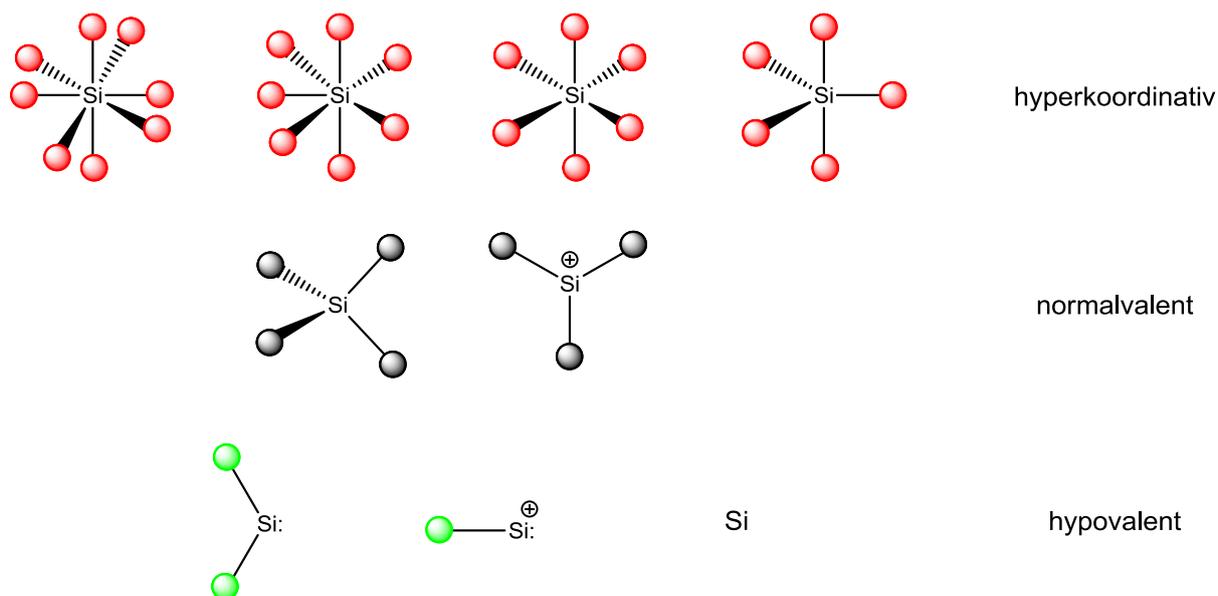


Abbildung 78. Koordinationsspektrum des Siliciums.^[280]

Auf der anderen Seite bildet Kohlenstoff bereitwillig hypokoordinierte Moleküle wie Ethen und Ethin, welche vom Silicium nur mit großem Aufwand erzeugt werden konnten (Abbildung 79).^[281]

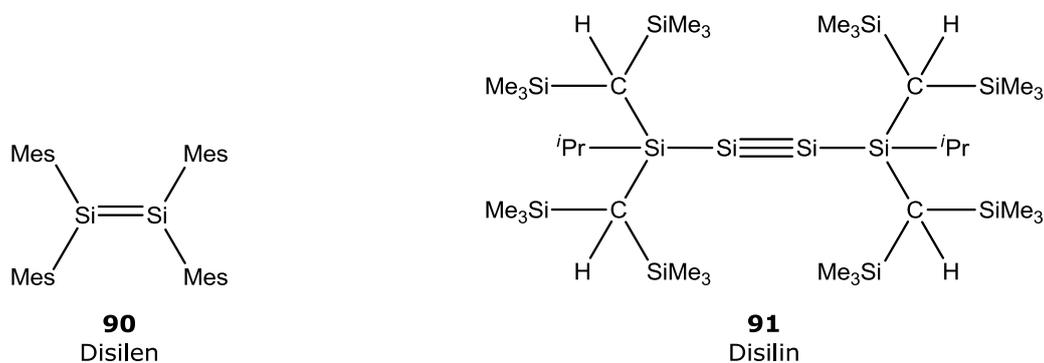


Abbildung 79. Ungesättigte Siliciumverbindungen Disilen^[282] und Disilin^[283].

Auch die Erzeugung hypovalenter Verbindungen ist im Falle des Kohlenstoffs bedeutend einfacher als bei Silicium. Während Carbeniumionen schon seit 1905 bekannt sind,^[284] wurde die Existenz des freien Silyliumions lange Zeit kritisch diskutiert,^[285] bis schließlich die Synthese von $[(\text{Mes})_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gelang, welches als freies Silylkation angesehen wird.^[286] Die Stabilisierung divalenter Verbindungen ist im Fall beider Elemente schwierig, gleichwohl die Synthese stabiler Carbene^[287] früher als die stabiler Silylene gelang.^[288] Nach dem Vorbild der sogenannten ARDUENGO-Carbene wurden mittlerweile verschiedene stabile Silylene synthetisiert. Eine außergewöhnliche Verbindungsklasse stellen die isolierbaren Silyliumyldenationen dar, da sie als monokoordinierte Siliciumkationen dem nackten Silicium am nächsten kommen.^[289]

Exkurs Nomenklatur

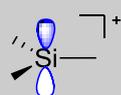
Hypervalent: Sogenannte Hypervalenz liegt vor, wenn die p -Block-Zentralatome mehr als acht Valenzelektronen aufweisen. Formell ist dies bei Si aber nicht möglich. Zur Erklärung von Verbindungen des Typs $[\text{SiF}_6]^-$ wird anstatt auf die Beteiligung von d -Orbitalen zurückzugreifen, das Konzept der Mehrzentrenbindung herangezogen. Die Verbindungen gehören daher in die Gruppe der hyperkoordinativen Verbindungen.

Hypovalent: Hypovalenz bezeichnet somit einen Zustand, in dem ein p -Block-Zentralatom weniger als acht Valenzelektronen aufweist. Dies gilt beispielsweise für die Silylene SiR_2 .

Hyperkoordinativ: Der Begriff der Hyperkoordination wird gemeinhin als der korrekte Begriff zur Beschreibung von Verbindungen angesehen, in denen Silicium eine Koordinationszahl einnimmt, die größer als 4 ist. Er ersetzt somit den Begriff der Hypervalenz. Dies ist allerdings nur richtig, solange man eine Beteiligung der d -Orbitale bei der Bildung der Bindungen ausschließt.

Hypokoordinativ: Hypokoordination liegt in Molekülen vor, in denen Silicium eine Koordinationszahl besitzt, die kleiner als vier ist, wie z. B. in $[\text{SiR}_3]^+$.

Bei der Verwendung elektrophiler siliciumorganischer Verbindungen treten nicht nur präparative, sondern auch sprachliche Probleme auf. Dies hat zunächst historische Gründe. Siliciumkationen, welche durch ein Nucleophil stabilisiert werden, sind schon seit mehr als 50 Jahren bekannt. Ihnen wurde der Name Siliconiumion – analog dem Carboniumion $[\text{CR}_5]^+$ -zugeordnet. Siliciumkationen, die ohne jede Stabilisierung anderer Substituenten stabile $[\text{SiR}_3]^+$ -Kationen bilden, werden hingegen als Silyliumionen bezeichnet und entsprechen den Carbeniumionen des Kohlenstoffs. Neben den Monokationen des Siliciums werden in der Literatur auch zweifach, dreifach sowie vierfach positiv geladene siliciumorganische Verbindungen beschrieben. Ihnen wird jedoch kein spezieller Name zugeordnet.



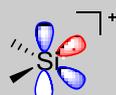
Silylium

KZ = 3



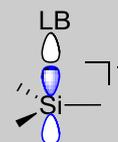
Silylen

KZ = 2



Silyliumyliden

KZ = 2



Siliconium

KZ ≥ 4

Im Bereich der divalenten siliciumorganischen spricht man bei neutralen Verbindungen analog den Carbenen von Silylenen. Die Derivate des einfachsten siliciumorganischen Kations, des $[\text{HSi}]^+$ (KZ = 1), werden als Silyliumylidenkationen bezeichnet. Die entsprechende Kohlenstoffverbindung konnte bislang nicht isoliert werden.

6.3. Die Elektrophilie hypervalenten Siliciums

Ein vierfach koordiniertes Siliciumatom ist problemlos in der Lage, seine Koordinationssphäre auf fünf oder sogar sechs Liganden zu erweitern (Abbildung 78). Auch von höheren Koordinationszahlen wurde bereits berichtet, jedoch treten diese nicht so bereitwillig auf. Diese Hypervalenz ist zunächst mit der Fähigkeit des Siliciums erklärt worden, freie d -Orbitale an $sp^x d^y$ -Hybridorbitalen zu beteiligen. Quantenmechanische Berechnungen haben hingegen gezeigt, dass diese Beteiligung der d -Orbitale verschwindend gering ist, da zu dieser Hybridisierung sehr viel Energie benötigt wird.

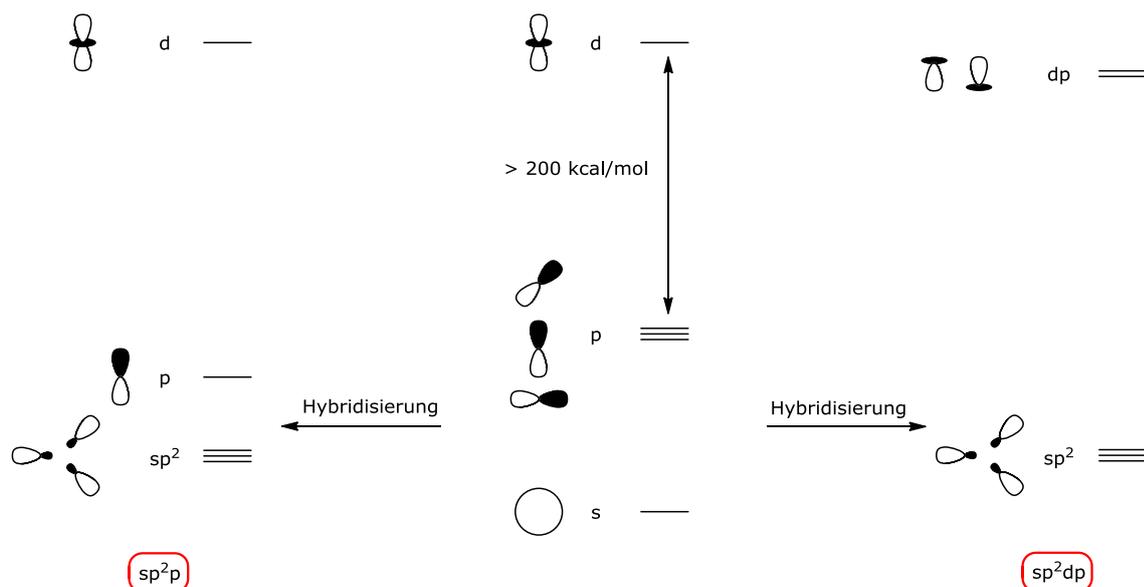


Abbildung 80. Erklärung der Bildung der Valenzorbitale in einem fünffach koordinierten Siliciumverbindung; rechts: Hybridisierung unter Beteiligung der d -Orbitale, links: Mehrzentren-Mehrelektronen-Bindung^[183a]

Realistischer ist die Erklärung der Bindungsverhältnisse durch eine Mehrelektronen-Mehrzentren-Bindung. Dabei werden die axialen Bindungen in trigonalen Bipyramiden, die zur Basis wirkenden Bindungen in quadratischen Pyramiden und alle Bindungen in Oktaedern durch Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen gebildet. Die äquatorialen Bindungen in trigonalen Bipyramiden sowie die axialen Bindungen in quadratischen Bipyramiden werden hingegen durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen aufgebaut. Die Hypervalenz, oder besser gesagt die Hyperkoordination, ergibt

sich somit aus einer Summe von kovalenten und elektrovalenten Bindungen (Abbildung 81 (a)).^[183]

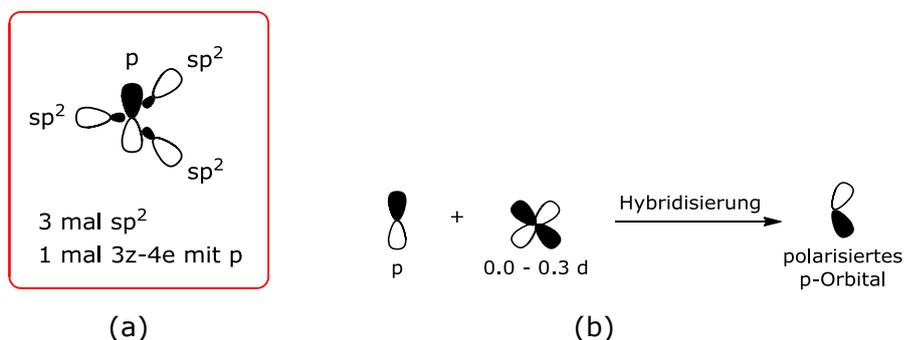
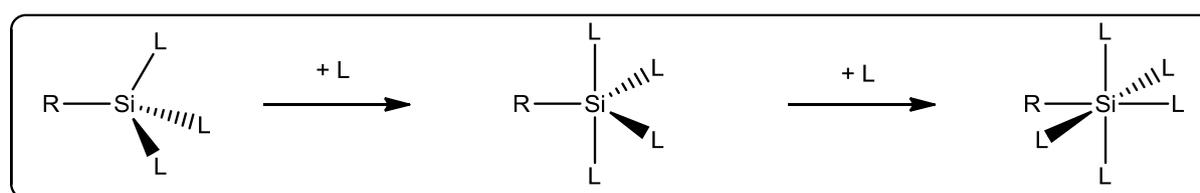


Abbildung 81. (a) Mehr-Elektronen-mehr-Zentren-Bindung (b) Einbeziehung von d -Orbitalen in polarisierte p -Orbitale.^[183a]

Trotzdem wird dieses Thema in der wissenschaftlichen Literatur immer noch kontrovers diskutiert. Viele Wissenschaftler gehen zumindest von einer geringen Beteiligung der d -Orbitale des Siliciums aus und formulieren so beispielsweise die Bildung polarisierter p -Orbitale (Abbildung 81 (b)). Die Tendenz der Siliciumatome die Koordinationszahl zu erhöhen, wird vor allem dadurch begünstigt, dass das Silicium deutlich elektropositiver und auch größer ist, als der homologe Kohlenstoff. Außerdem ist die Bindungsstärke im Falle des Siliciums weniger davon abhängig, welche Art von Hybridorbitalen (p , sp^3 , sp^2 , sp) an der Bindung beteiligt sind.^[183] Während der Erweiterung der Koordinationssphäre vom tetrakoordinierten $SiRL_3$ über das pentakoordinierte $SiRL_4$ bis hin zum hexakoordinierten $SiRL_5$ verringert sich durch den sinkenden s -Orbitalcharakter im Hybridorbital die Elektronendichte am Silicium.^[290]



L = negativ geladener oder neutraler silaphiler Ligand,
z.B. $-F$, $-Cl$, $-OAlkyl$, $-OAryl$ oder LEWIS-Basen
R = H oder C (sp^n) ($n = 1-3$)

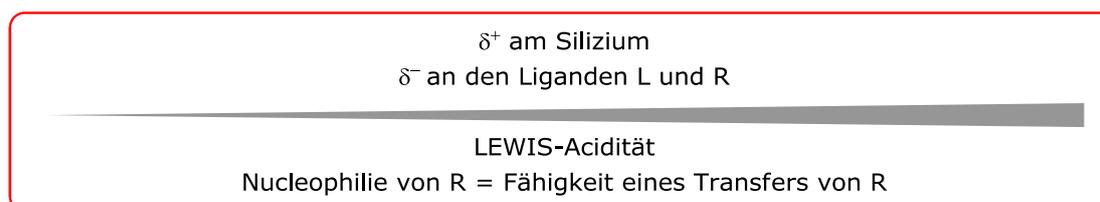


Abbildung 82. Valenz und Elektronendichte am Silicium in Siliciumorganylanen.

Dadurch steigt der elektropositive Charakter und somit auch die LEWIS-Acidität der Siliciumverbindung. Es ist wichtig zu verstehen, dass das Siliciumzentrum mit jedem weiteren Liganden stärker positiv polarisiert wird. Unabhängig von der Formalladung am Silicium sinkt die Elektronendichte am Si-Zentrum und steigt im Gegenzug an den Liganden L und R. Das Ausmaß dieser Polarisierung ist selbstverständlich von der Elektronegativität der jeweiligen Liganden abhängig. Fünffach- und sechsfachkoordinierte Siliciumverbindungen gleichen daher in ihren Eigenschaften elektropositiven Metallkationen. Sie besitzen einen starken Metallcharakter am Silicium. Die negativ geladenen Substituenten R eignen sich so als Kohlenstoff-Nucleophile und Hydrid-Donoren.^[279, 291-294] Daraus folgt, dass hyperkoordinative Siliciumorganyle sich zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowie Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung eignen, nicht jedoch zur Bildung von Kohlenstoff-Silicium-Bindungen. Dies steht im starken Gegensatz zu den tetravalenten Siliciumorganylen, welche sich zur Bildung von Kohlenstoff-Silicium- und Silicium-Heteroatom-Bindungen eignen, aber nicht zur Bildung Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Durch den Vergleich verschiedener Ladungen an hyperkoordinierten Siliciumverbindungen ist zu erkennen, dass mit steigender Koordination der elektropositive Charakter des Siliciums zunimmt (Tabelle 17.).

Tabelle 17. Berechnete Ladungsverteilung in verschiedenen Siliciumkomplexen.^[295]

Komplex	Koordinationszahl	Ladung am Silicium	Ladung am Liganden
SiH ₄	4	+0.63	-0.16
[SiH ₅] ⁻	5	+0.84	-0.29 (eq), -0.49 (ax)
SiH ₃ F	4	+1.10	-0.15 (H), -0.67 (F)
[SiH ₃ F ₂] ⁻	5	+1.26	-0.26 (H), -0.74 (F)
SiF ₄	4	+1.434	-0.358
SiF ₄ · NH ₃	5	+1.470	-0.397 (F _{eq}), -0.385 (F _{ax}), +0.084 (NH ₃)
SiF ₄ · 2 NH ₃	6	+1.463	-0.463 (F), +0.196 (NH ₃)

Eine Reaktion solcher elektrophiler hyperkoordinierter Siliciumverbindungen mit nucleophilen Verbindungen wie Ethen oder Propen sollte also möglich sein und bevorzugt am zentralen Silicium stattfinden. Dies zeigt, dass nicht nur [R₃Si]⁺, sondern auch weniger offensichtlich elektrophile Siliciumverbindungen zur Polymerisation von α -Olefinen in Betracht gezogen werden müssen.

6.4. Elektrophile siliciumorganische Verbindungen

6.4.1. Siliconiumionen

Die ersten kationischen Siliciumkomplexe wurden in Form von inter- oder intramolekular donorstabilisierten Siliconiumionen synthetisiert. Dabei sind sowohl σ - als auch π -Donoren in der Lage, mit dem unbesetzten p -Orbital des Siliciums in eine Wechselwirkung zu treten und so das Siliciumkation zu stabilisieren.^[292] Das erste strukturell charakterisierte Siliconiumion **92** konnte so von WEST *et al.* dargestellt werden.^[296] Es handelt sich dabei um ein Addukt, welches aus der Umsetzung von Triphenyliodsilan mit 2,2'-Bipyridin (bipy) entsteht. Bemerkenswert ist hierbei, dass das bipy in der Lage ist, das Iodid aus der ersten Koordinationssphäre des nun pentakoordinierten Siliconiums zu verdrängen. Das Silicium trägt formal eine positive Ladung.

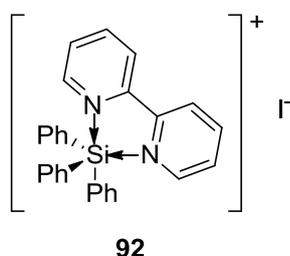
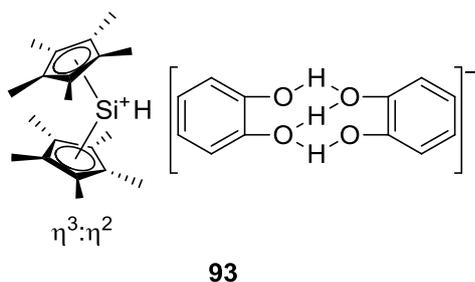


Abbildung 83. Erstes strukturell charakterisiertes Siliconiumion $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})]\text{I}$.

Eine ganze Reihe ähnlicher donorstabilisierter Siliconiumionen wurde in den Folgejahren dargestellt. Diese weisen zum Teil sehr ungewöhnliche Koordinationszahlen und Ladungen auf. So gibt es tetra-, penta-, hexa-, hepta- und octakoordinierte Siliconiumionen, welche formal einfach, zweifach, dreifach oder sogar vierfach positiv geladen sein können.^[292] Die weitaus größte Zahl an Siliconiumkomplexen stellt die Gruppe der intramolekular σ -donorstabilisierten Siliciumkationen dar. Das erste durch π -Donoren stabilisierte Siliconiumion konnte von JUTZI *et al.* 1992 dargestellt werden. Es handelt sich dabei um ein $[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{SiH}]^+$ -Kation **93**, welches durch die Umsetzung von Decamethylsilicocen **96** mit Brenzkatechin erhalten wurden.^[297]



93

Abbildung 84. $[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{SiH}]^+$ -Kation nach JUTZI *et al.*^[297]

Theoretische Betrachtungen dieses Komplexes zeigen, dass höchstwahrscheinlich kein $\eta^5:\eta^5$ Bindungsmodus wie im Silicocen vorliegt, sondern ein alternierender $\eta^2:\eta^3$ Modus.^[298] Das durch π -Koordination stabilisierte Silanorbonylkation **95** konnte durch Hydridabstraktion aus dem Komplex **94** von STEINBERGER *et al.* synthetisiert werden.^[299] Die Verbindung koordiniert kein Gegenion oder Solvensmolekül, sondern wird intramolekular durch eine dative Bindung der internen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an das kationische Silicium stabilisiert.

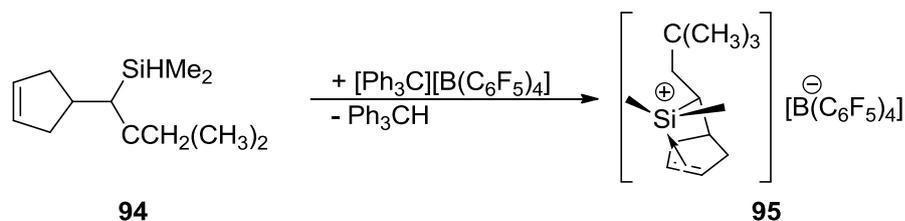


Abbildung 85. Darstellung eines intermolekular stabilisierten Silanorbonylkations.^[299]

6.4.2. Silyliumionen

Aufgrund seiner hohen Reaktivität konnte das Silylium-Ion $[\text{SiR}_3]^+$ lange Zeit nur in der Gasphase nachgewiesen werden. Daher war seine Existenz in der kondensierten Phase, die für das analoge Carbenium-Ion $[\text{CR}_3]^+$ nachgewiesen werden konnte,^[300] lange umstritten. Da Silyliumionen aber für viele Reaktionen als wichtige Intermediate angesehen werden, ist intensiv an deren Darstellung und Isolierung gearbeitet worden. Im Hinblick auf die Ergebnisse sind vor allem die Arbeiten von LAMBERT *et al.* sowie REED *et al.* hervorzuheben.^[285]

Aufgrund der geringeren Elektronegativität und des größeren Atomradius des Siliciums im Vergleich zum Kohlenstoff wäre eigentlich eine größere thermodynamische Stabilität der $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Kationen zu erwarten. Trotzdem ist es ausgesprochen schwierig freier Silylkationen zu isolieren, die weder durch die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls noch durch die eines Anions stabilisiert sind. Dies liegt daran, dass das trigonal-planare, sp^2 -hybridisierte Silylenium zur Stabilisierung eine π -Wechselwirkung seines $3p$ -Orbitals mit einem π -Donor-Substituenten eingehen müsste. Dies ist jedoch nicht möglich, da die dazu notwendige Überlappung des $3p$ -Orbitals mit dem $2p$ -Orbital des Kohlenstoff- oder Stickstoffatoms des Substituenten ungünstig ist.^[301] Eine Überlappung der Orbitale wird weiterhin durch den größeren Atomabstand aufgrund des größeren Atomradius im Vergleich zum Carbeniumion erschwert. Erste Erfolge konnten mit Hilfe von sterisch sehr anspruchsvoller Liganden und schwach koordinierender Anionen durch die Abstraktion eines Hydrids von R_3SiH oder die Eliminierung eines Allylrests aus $\text{R}_3\text{SiAllyl}$ erzielt werden (Abbildung 86).^[285, 302]

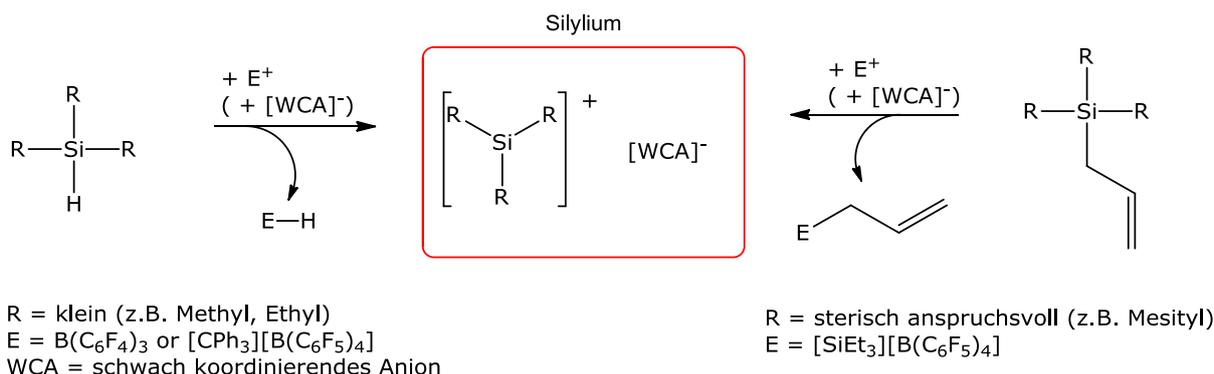


Abbildung 86. Darstellung eines freien Silyliums über die Hydridroute (links) und die Allylroute (rechts).

Röntgenkristallographische Untersuchungen des Triethylsilyliumions zeigten, dass dieses durch ein koordinativ gebundenes Toluolmolekül stabilisiert wird.^[303] Ein wirklich freies Silyliumion konnte erst durch die Kombination großer, nicht-nukleophiler Anionen und gut abschirmender, sterisch anspruchsvoller Substituenten am Silicium erhalten werden. Dies wurde in Form des Silyliumions $[(\text{Mes})_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und des Komplexes $[(\text{Mes})_3\text{Si}][\text{H}-\text{CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ erreicht.^[286, 304] Einen ausführlichen Überblick über die Geschichte der Darstellung des ersten Silyliumions geben LAMBERT *et al.* in einem Review aus dem Jahr 2001.^[285]

6.4.3. Silylene

Das erste stabile Silylen wurde 1986 von JUTZI *et al.* vorgestellt.^[305] Es handelt sich dabei um Decamethylsilicocen **96**, welches aus der Reduktion von *Bis*(1,2,4,5-pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)siliciumdichlorid mit Naphthylnatrium hergestellt werden kann. In diesem Komplex sind beide Liganden in einem η^5 -Koordinationsmodus an das Zentralatom gebunden. Das Siliciumatom ist somit stark sterisch abgeschirmt und wird durch die π -Elektronen des Cyclopentadienylrings stabilisiert.

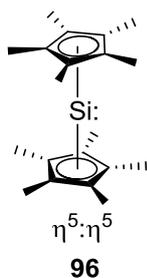


Abbildung 87. Decamethylsilicocen, das erste stabile Silen, dessen Isolierung gelungen ist.

Nachdem ARDUENGO *et al.* 1991 ein durch benachbarte π -Donoratome stabilisiertes Carben vorstellten, gelang es auch die ersten silylenanaloge der ARDUENGO-Carbene zu synthetisieren.^[306] Silylen **97** zeichnet sich durch eine erhöhte Stabilität infolge aromatischer Delokalisierung der 6 π -Elektronen aus.^[307] Es ist zwar bei Raumtemperatur stabil, besitzt aber eine relativ geringe Reaktivität. Auch das gesättigte Analogon **98** konnte dargestellt werden.^[308] Es ist jedoch nur in Lösung stabil und dimerisiert sowohl im Festkörper als auch in konzentrierter Lösung.^[309]

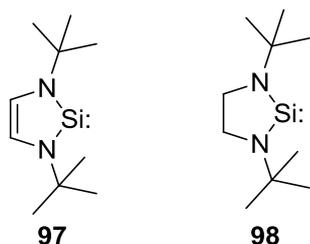


Abbildung 88. Die ersten isolierten *N*-heterocyclischen Silylene.

In den Folgejahren wurde eine Reihe stabiler Silylene synthetisiert.^[310-313] Während die Silylene **99** und **100** ebenfalls stabil sind, zeichnen sich die Silylene **101** und **102** nur durch eine geringfügige Stabilität aus. Die Verbindung **102** stellt dabei das erste isolierbare dialkylsubstituierte Silylen dar, welches keine Stabilisierung durch π -Donoren erfährt. Das 2006 von WEST *et al.* publizierte chirale Silylen **103** dimerisiert im Gegensatz zu **98** nicht.^[309]

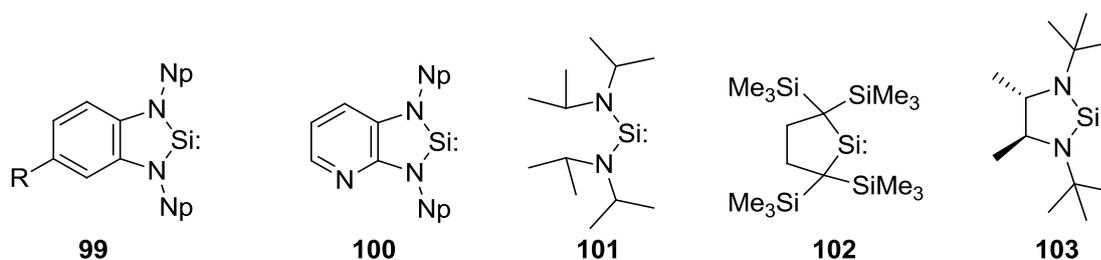


Abbildung 89. Weitere literaturbekannte stabile Silylene (R = H, Me; Np = Neopentyl-).

6.4.4. Silyliumylidenkationen

Das Silyliumylidenkation $[\text{HSi:}]^+$ ist die kleinste mehratomige Siliciumverbindung. Aufgrund seiner kinetischen Labilität zählt es zu den reaktivsten Siliciumverbindungen. 1970 konnte das $[\text{HSi:}]^+$ -Kation spektroskopisch nachgewiesen werden.^[314] Wenig später wurde es auch im Spektrum der Sonne entdeckt und daher Objekt intensiver spektroskopischer sowie theoretischer Untersuchungen.^[315]

Aufgrund der Redoxlabilität der divalenten Silyliumylidenderivate $[\text{RSi:}]^+$ ist ihre Darstellung in kondensierter Materie – im Gegensatz zu den stabileren tetravalenten Silyliumderivaten $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ – sehr schwer möglich. Wie bereits bei der Darstellung der Silyliumkationen benötigt man hier sterisch anspruchsvolle Liganden und/oder π -Donorliganden, schwach koordinierende Anionen, sowie ein nicht koordinierendes Lösungsmittel. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung gelang JUTZI *et al.* die Darstellung des Halbsandwich-Silyliumyliden-Komplexes $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Si:}]^+$ **104** durch die Protonierung des Silylenkomplexes $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Si:}$ **96** mittels $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[289] Trotz seiner starken Elektrophilie ist das Kation bei Raumtemperatur stabil. Dabei profitiert das Molekül von der η^5 -Koordinations, die formal zu acht Valenzelektronen führt. Nach den JEMMIS-SCHLEYER-Regeln für Halbsandwichkomplexe bzw. *nido*-Cluster^[316, 317] kann es als 3D-aromatisches System angesehen werden, welches eine fast ideale pentagonale-pyramidale Struktur einnimmt. Das bedeutet, dass hier ein aromatisches System vorliegt, in dem die Aromatizität über die gesamte pentagonale Pyramide erstreckt ist.

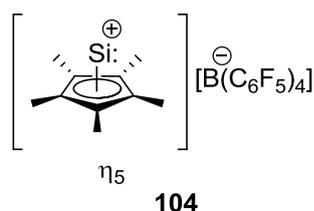


Abbildung 90. $[\text{Cp}^*\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

DRIESS *et al.* gelang daraufhin die Darstellung eines *N*-heterocyclischen, η^2 -Silyliumylidenkations. Dieses System wird durch die π -Donoreigenschaften des Stickstoffs sowie der Erschaffung eines HÜCKEL-aromatischen 6π -Elektronensystems stabilisiert.^[318] Die Synthese des 2D-aromatischen Systems gelang durch die Umsetzung eines teilweise zwitterionisch vorliegenden Silylens **106** bzw. **107** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Abbildung 91).^[319]

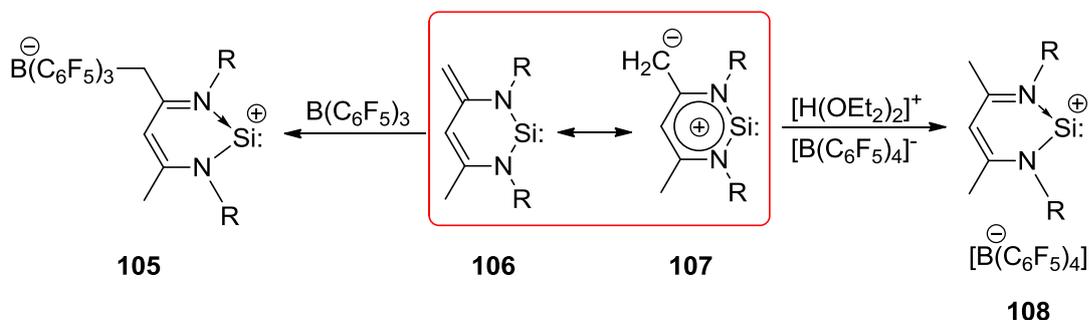


Abbildung 91. Darstellung von Silyliumylidenkationen nach DRIESS *et al.*^[319]

Die spektroskopischen Daten beider Silyliumylidenkationen **105** und **106** liefern Anzeichen für das Vorliegen aromatischer Systeme. Das Siliciumsignal im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist, trotz der Abschirmung durch die positive Ladung, gegenüber dem Silylen leicht hochfeldverschoben. Dies deutet auf eine stärkere p_π - p_π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung hin. Die chemische Verschiebung des γ -CH-Protons des SiC_3N_2 -Rings im ^1H -NMR-Spektrum ist tieffeldverschoben. Dies und die deutlich verkürzten Bindungslängen der Ringatome im Vergleich zur Silylennorstufe bestätigen das Vorhandensein eines konjugierten aromatischen π -Systems.

6.4.5. Anionische Silanaddukte

Die ersten hyperkoordinativen Siliciumverbindungen sind bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts beschrieben worden, als GAY-LUSSAC und DAVY unabhängig voneinander die Bildung des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ions und des Addukts von SiF_4 und Ammoniak entdeckten.^[320, 321] Seither sind unzählige weitere hyperkoordinative Siliciumverbindungen synthetisiert worden. Besonders seit den 1980er Jahren hat dieses Forschungsgebiet großes Interesse auf sich gezogen, vor allem aufgrund ihrer damals entdeckten Verwendung zur Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen. Diese Entwicklung wurde intensiv in der Literatur zusammengefasst und soll aus diesem Grund hier nicht in aller Ausführlichkeit behandelt werden.^[290-292, 322, 323] In Abbildung 92 sind Beispiele für verschiedene Koordinationsstufen des Siliciums angegeben. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, dass insbesondere hyperkoordinierte Siliciumverbindungen, die ausschließlich Alkyl- und Arylsubstituenten tragen, selten sind. Sie zeichnen sich durch eine besonders geringe Stabilität aus.^[324]

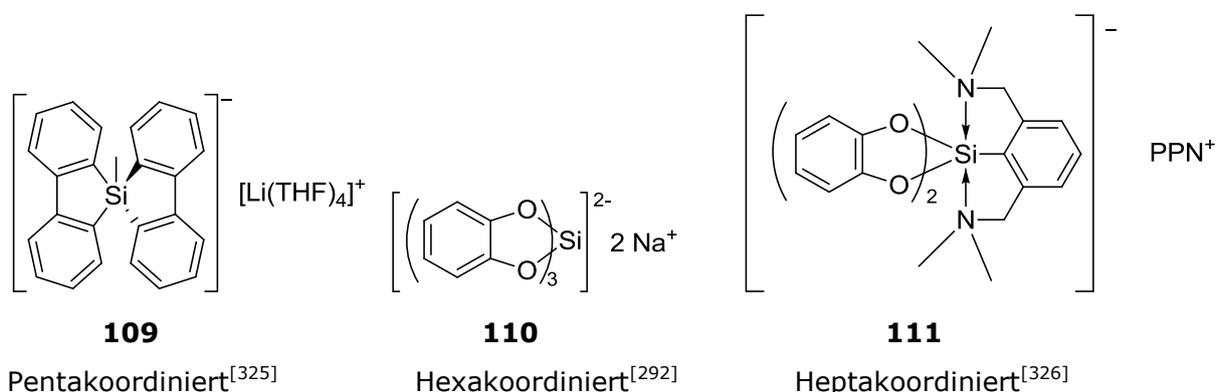


Abbildung 92. Beispiele für anionische hypervalente Siliciumorganyle mit den Koordinationszahlen 5, 6 und 7 (PPN⁺ = μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-Kation).

7. Siliciumorganyle als Polymerisationskatalysatoren

7.1. Kenntnisstand

In der Literatur werden zwei siliciumorganische Katalysatorsysteme beschrieben, die fähig sind α -Olefine zu polymerisieren. Dabei handelt es sich zum einen um Salen- bzw. Salophensiliciumdichlorid-Systeme des Typs **112**, zum anderen um die beiden *N*-heterocyclische Silylene **97** und **98** (Abbildung 93).

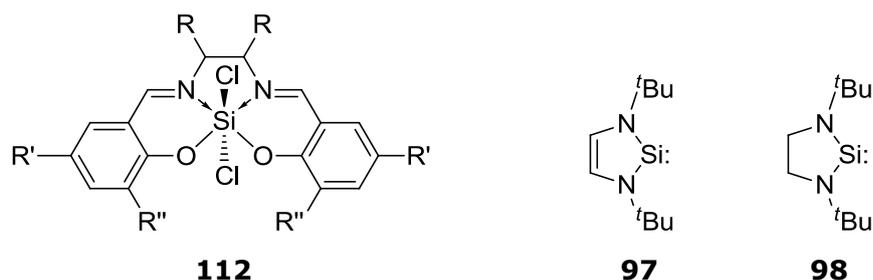


Abbildung 93. Literaturbekannte siliciumorganische Verbindungen, die in der Olefinpolymerisation aktiv sind (wobei in der Regel R' einen Alkyl- und R einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten, sowie deren Derivate darstellt).

2005 meldete die BASELL Polyolefin GmbH Polymerisationskatalysatoren zum Patent an, deren Ligandensystem auf dem Strukturmuster der Salen- bzw. Salophenliganden bestehen und die als Zentralatom ein Hauptgruppenelement, unter anderem auch Silicium, besitzen.^[265] Die in dem Patent beschriebenen Ligandensysteme besitzen ein umfangreiches Substitutionsmuster, beruhen aber immer auf der Salen- oder Salophengrundstruktur. Als mögliches Zentralatom werden Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi und Po genannt. Es wird beschrieben, dass diese Katalysatorvorstufen nach der Aktivierung mit TIBA und MAO sowohl unfunktionalisierte (Ethen, Propen) als auch funktionalisierte Olefine (wie z. B. Acrylat, Methacrylat oder Acrylnitril) polymerisieren können. Besonders hervorgehoben wird hier die Polymerisation von Propen mit silicium-, germanium- und aluminiumhaltigen Komplexen. Das erhaltene Polymer zeichnet sich durch hohe Isotaktizität (> 98 %), einen hohen Schmelzpunkt (> 158 °C), durch Molekulargewichte von bis zu 354,000 g/mol und einen Polydispersitätsindex PDI < 3 aus. Die Polymerisationsaktivität eines Siliciumdichlorid-Salenkomplexes beträgt nach der Aktivierung mit TIBA/MAO 3.1 kg_{Polymer}/(g_{Katalysator}·h).

Auch die beiden *N*-heterocyclischen Silylene **97** und **98** (Abbildung 93) wurden für die Olefinpolymerisation zum Patent angemeldet.^[266] Beide besitzen die Fähigkeit ohne weitere Vorbehandlung verschiedene Olefine unter milden Bedingungen zu polymerisieren. Zu den polymerisierbaren Monomeren gehören Ethen, Propen, 1-Hexen, Styrol, Butadien, Phenylacetylen, Ethylvinylether, Vinylidenchlorid und Acrylnitril. Der mechanistische Verlauf dieser Polymerisationen ist nicht geklärt. Die Autoren vermuten

einen koordinativen und keinen anionischen, kationischen oder radikalischen Mechanismus. Dafür sprechen die geringe Katalysatormenge, welche benötigt wird, sowie die Tatsache, dass der Katalysator zu großen Anteilen aus dem Polymer zurückgewonnen werden kann. Die Analyse der erhaltenen Polymere gestaltet sich sehr schwierig, da sie in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind.^[267] Dies deutet darauf hin, dass die Polymere stark vernetzt sind. Vermutlich sind einige Katalysatormoleküle in die Polymerketten eingebaut und wirken als Knotenpunkte für die Vernetzungen. Die Polymerisationsaktivitäten beider Silylenkatalysatoren sind sehr gering, wobei die des ungesättigten Silylens **97** 10- bis 100-fach größer ist, als die Aktivität des gesättigten Silylens **98**.

Interessant sind im Hinblick auf ihr Verhalten in der Polymerisation von α -Olefinen auch die einfachsten elektrophilen Siliciumverbindungen, die Siliciumkationen $[\text{R}_3\text{Si}]^+$. LAMBERT *et al.* haben berichtet, dass das Silylium $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ **113** bereitwillig mit 1,1-Diphenylethen reagiert (Abbildung 94). Als Produkt wird ein stabiles β -Silyl-Carbokation **114** erhalten, dessen positive Ladung durch die beiden Phenylgruppen des Alkens stabilisiert wird.^[328] Hinweise auf eine Polymerisation werden nicht beobachtet, jedoch werden auch keine Olefine mit weniger stabilisierenden Substituenten verwendet.

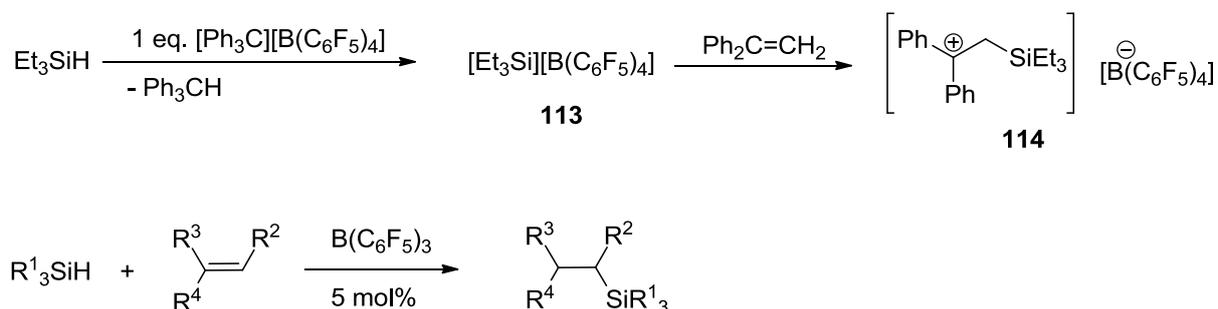


Abbildung 94. Reaktion von $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ mit 1,1-Diphenylethen nach LAMBERT *et al.* (oben), sowie die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung von Olefinen nach RUBIN *et al.* (unten) ($\text{R}^1 = \text{Alkyl, Ph}$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Alkyl}$; $\text{R}^4 = \text{Alkyl, Aryl}$).

Bei der Verwendung äquimolarer Mengen substituierter Silans im Verhältnis zum Alken, aber nur katalytischer Mengen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, berichten RUBIN *et al.* von einer effektiven Hydrosilylierung verschiedenster Olefine, ohne das Auftreten polymerer Produkte (Abbildung 95, unten).^[329]

7.2. Ergebnisse

Die Untersuchungen zur siliciumkatalysierten Polymerisation von α -Olefinen im Rahmen dieser Arbeit werden ausgehend von den literaturbekannten polymerisationsaktiven Katalysatorsystemen auf weitere Komplexe ausgedehnt, deren Struktur motive entweder aus anderen Polymerisationskatalysatoren bekannt sind oder die als Siliciumkomplexe bereits beschrieben und charakterisiert worden sind. Zunächst wird dazu das von WEST *et al.* beschriebene Silylen **97** untersucht. Anschließend werden verschiedene auf Salen- und Salophenverbindungen basierende Komplexe dargestellt und deren Aktivität in der Olefinpolymerisation überprüft. Die dazu verwendeten Liganden wurden von ROBERT REICHARDT zur Verfügung gestellt und repräsentieren einen Salenliganden **115**, einen Salophenliganden **121** und einen chlosubstituierten Salophenliganden **116** (Abbildung 95).

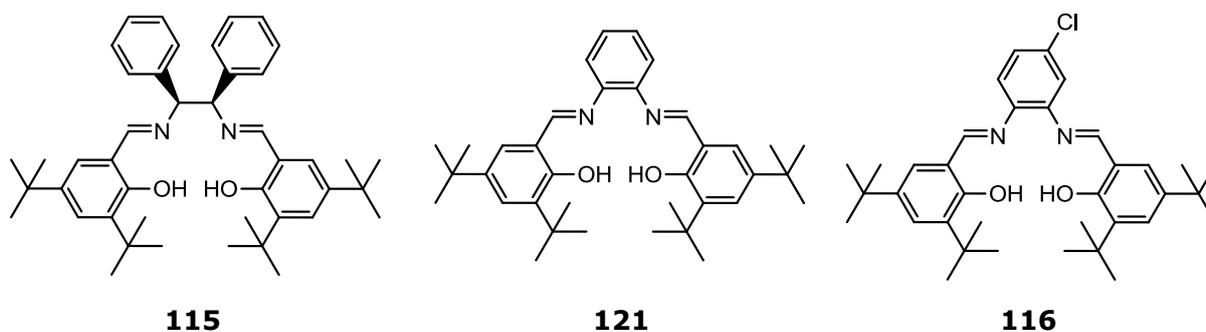


Abbildung 95. Salen- und Salophenliganden, die verwendet wurden, um Siliciumorganische Komplexe gemäß dem Patent der BASELL Polyolefin GmbH zu untersuchen.

Im weiteren Verlauf wurde Wert darauf gelegt, ein möglichst breites Spektrum an strukturell und elektronisch unterschiedlichen Verbindungen zu untersuchen. Dabei wurden aus Gründen der Effizienz besonders solche Liganden und Komplexe ausgesucht, die entweder kommerziell erhältlich sind oder deren Synthese in wenigen Stufen möglich ist. Als Repräsentant der Silyliumionen wurde der Komplex $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**113**) ausgewählt, da dieses Kation leicht *in situ* erzeugt werden kann und auch bereits Gegenstand anderer Untersuchungen war. Danach sollen Aminoliganden vom MCCOVILLE- und BROOKHART-Typ untersucht werden, welche in der Olefinpolymerisation mit frühen und späten Übergangsmetallen bereits breite Anwendung finden (Kapitel 2.2.3 ff.). Des Weiteren wird der kommerziell erhältliche Bisoxazolinligand 1,3-Bis(oxazolyl)benzol als zwei- und dreizähliger Ligand untersucht. Dieser zeichnet sich durch eine flexible Struktur aus, da er das Siliciumkation sowohl mit dem Stickstoff- als auch mit dem Sauerstoffatom des Oxazolinrests stabilisieren kann.

Alle bisher beschriebenen Komplexe sollen – bis auf das Silylen – als kationische Spezies auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden. Daher müssen sie vor der

Polymerisation in ihre aktive Spezies überführt werden. Wie bereits beschrieben, gelingt dies auf verschiedene Arten. Im Patent der BASELL Polyolefin GmbH wird zunächst das entsprechende Siliciumdichlorid hergestellt und dieses anschließend, ähnlich der Aktivierung von Metallocendichloriden der Gruppe 4 des PSE, mit MAO und TIBA aktiviert.^[265] Allerdings ist nicht klar, ob diese Methode tatsächlich zu einer effizienten Aktivierung von Siliciumchloriden dienlich ist. Besonders die Abstraktion eines Alkyliganden – egal ob mit oder ohne Zugabe von Boran- oder Boratverbindungen – muss aufgrund der starken, kovalenten Si-C-Bindung in Zweifel gezogen werden. Allerdings werden in der Literatur zwei Methoden beschrieben, die eine rasche Bildung kationischer Siliciumspezies ermöglichen, nämlich die Hydridabstraktion mittels LEWIS-Basen oder die Eliminierung eines Allylrests aus $R_3SiAllyl$ mittels Elektrophilen (Abbildung 86). Da diese Methoden erwiesenermaßen funktionieren, wird das Hauptaugenmerk auf die Synthese von Hydrid- und Allylsubstituierter Siliciumverbindungen als Katalysatorvorstufen gelegt.

Eine Klasse von Verbindungen, bei denen die Erzeugung der kationischen Spezies nur eine untergeordnete Rolle spielt, sind pyridin- und imidazolsubstituierte Siliciumhalogenide. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Chlorliganden von den stickstoffhaltigen Liganden bereitwillig aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt werden und so ein formal kationischer Siliciumkomplex entsteht (vgl. Kapitel 6.4.1). Aus diesem Grund sollen auch Verbindungen dieses Typs untersucht werden. Eine weitere untersuchte Verbindungsklasse stellen die anionischen hyperkoordinierten Siliciumverbindungen dar. Wie einführend erläutert, sind sie trotz ihrer negativen Ladung zu den elektrophilen Siliciumverbindungen zu rechnen (Kapitel 6.3). Aus diesem Grund werden sie auch in der organischen Chemie häufig zur Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit können sie leider nicht ausreichend untersucht werden, sollen allerdings auch nicht völlig außer Acht gelassen werden.

Die Untersuchung der Polymerisationsaktivitäten der einzelnen Verbindungen findet in der Regel mit Ethen oder 1-Hexen statt. Während Ethen als Modellsystem für α -Olefine dient, ist das unter Polymerisationsbedingungen flüssige 1-Hexen leichter handhabbar. Es vereinfacht die Trocknung des Monomers und ermöglicht so den Ausschluss von störenden Wassermolekülen ohne die Zugabe zusätzlicher Abfangreagenzien, welche einen unerwünschten Einfluss auf die Polymerisationsergebnisse haben könnten. Außerdem werden die Reaktionen aus technischen Gründen bei relativ milden Bedingungen durchgeführt ($T < 50\text{ °C}$, $p < 10\text{ bar}$). Nur wenige Komplexe konnten bei härteren Bedingungen untersucht werden. Dieser kurze Überblick soll das Verständnis und die Beurteilung der Ergebnisse erleichtern. Im Folgenden werden die untersuchten Verbindungen geordnet nach ihren Substanzklassen behandelt.

7.2.1. Silylene

Entsprechend der Berichte von WEST *et al.* wurde das Silylen **97** synthetisiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass es besonders wichtig ist, auf einen absoluten Ausschluss von Wasser und Sauerstoff im Schritt der Reduktion vom Dichlorid **118** zum Silylen **97** zu achten. Unter dieser Voraussetzung verläuft die Synthese problemlos in guten Ausbeuten.

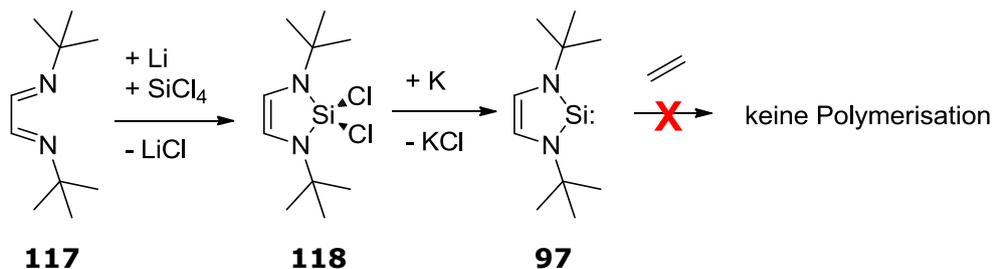


Abbildung 96. Synthese des von WEST *et al.* beschriebenen Silylens.

WEST berichtet, dass **97** in der Lage ist, α -Olefine zu polymerisieren. Um das zu überprüfen wurden Polymerisationen von Ethen unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen (Raumtemperatur, Ethendruck etwa 2 bar) durchgeführt. Überraschenderweise konnten jedoch keine Polymere aus der Reaktionslösung isoliert werden. Betrachtet man die Reaktion der analogen Carbene mit Olefinen, so ist eine Insertion in die C=C-Doppelbindung unter Bildung eines Cyclosilapropanderivats **119** zu erwarten.^[223] Dieses reagiert unter den gegebenen Bedingungen nicht weiter (Abbildung 97). Daher kann auch keine Olefinpolymerisation stattfinden.

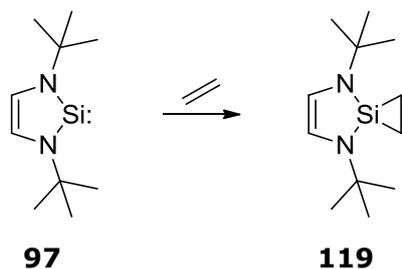


Abbildung 97. Erwartete Insertion des Silylens in eine C=C-Doppelbindung

7.2.2. Auf Salen- und Salophenverbindungen basierende Katalysatoren

Die in der Literatur beschriebenen Syntheserouten von Salen- und Salophenkomplexen des Siliciums lassen sich in drei Methoden einteilen, welche in Abbildung 98 aufgezeigt werden.

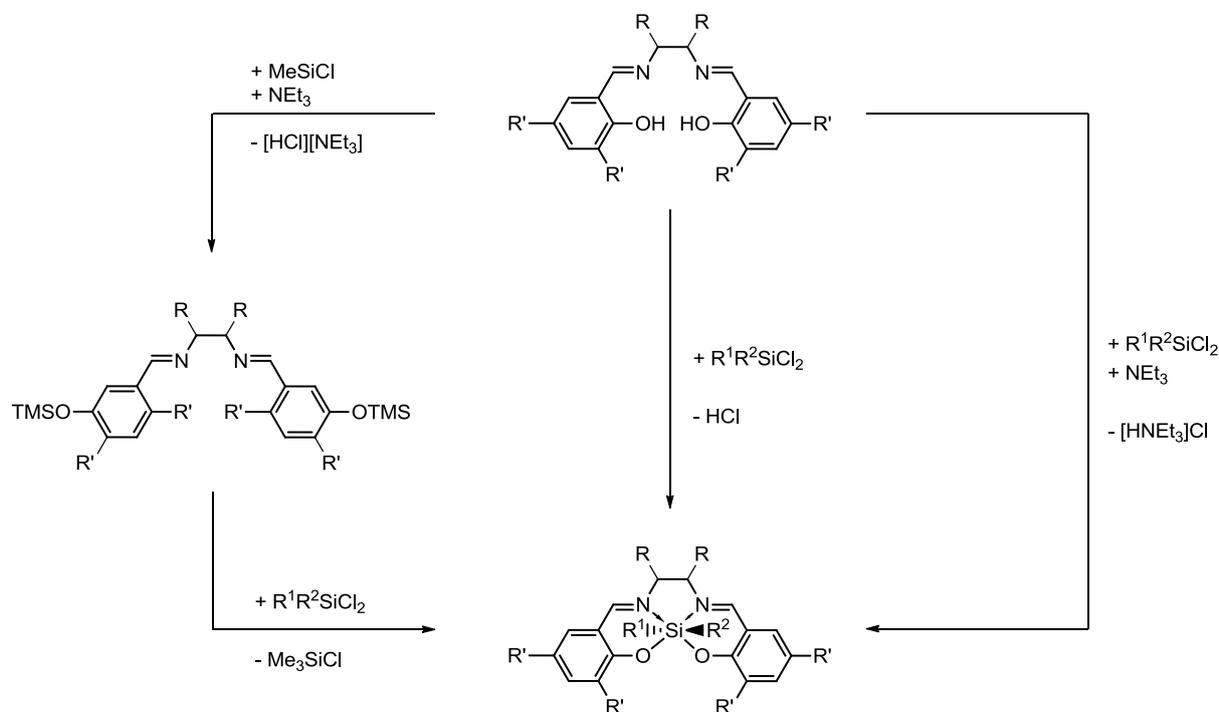


Abbildung 98. In der Literatur beschriebene Syntheserouten zur Darstellung siliciumorganischer Salen- und Salophenkomplexe.

Im einfachsten Fall ist diese Synthese durch Umsetzen von SiCl_4 mit dem in Diethylether gelösten Liganden möglich. Der gewünschte Komplex wird unter Abspaltung von zwei Molekülen HCl in guten Ausbeuten gebildet (Abbildung 98, Mitte). Die beiden anderen Syntheserouten setzen auf die Zugabe von Triethylamin zur Reaktion, um die gebildete Salzsäure als $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ abzufangen. Dies ist sowohl in einer Direktsynthese (Abbildung 98, rechts) als auch in einer zweistufigen Synthese möglich. Hierbei wird zunächst die Alkoholfunktion des Liganden mit Trimethylsilylchlorid silyliert, und das erhaltene Zwischenprodukt mit Dialkylsilyldichlorid zum gewünschten Produkt umgesetzt (Abbildung 98, links). Ein Vorteil der letzten Synthese ist das als Nebenprodukt erzeugte Trimethylsilylchlorid, welches am Vakuum leicht vom Produkt abgetrennt werden kann. Der Siliciumsalophenkomplex **120** (Abbildung 99) kann mittels der ersten Syntheseroute leicht und in guten Ausbeuten erhalten werden.

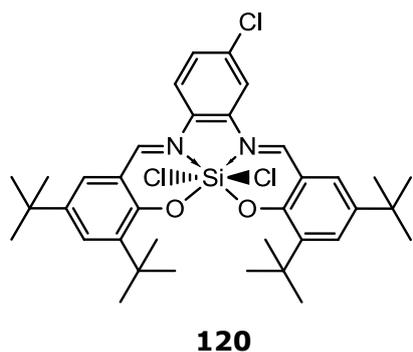


Abbildung 99. Salophenkomplex **120**.

Die Synthese alkylsubstituierter Komplexe mittels einer analogen Synthese ausgehend von HMeSiCl_2 ist nicht möglich. Anstatt der Bildung des gewünschten Komplexes **122** findet hier jedoch eine Hydrosilylierung der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung statt (Abbildung 100).

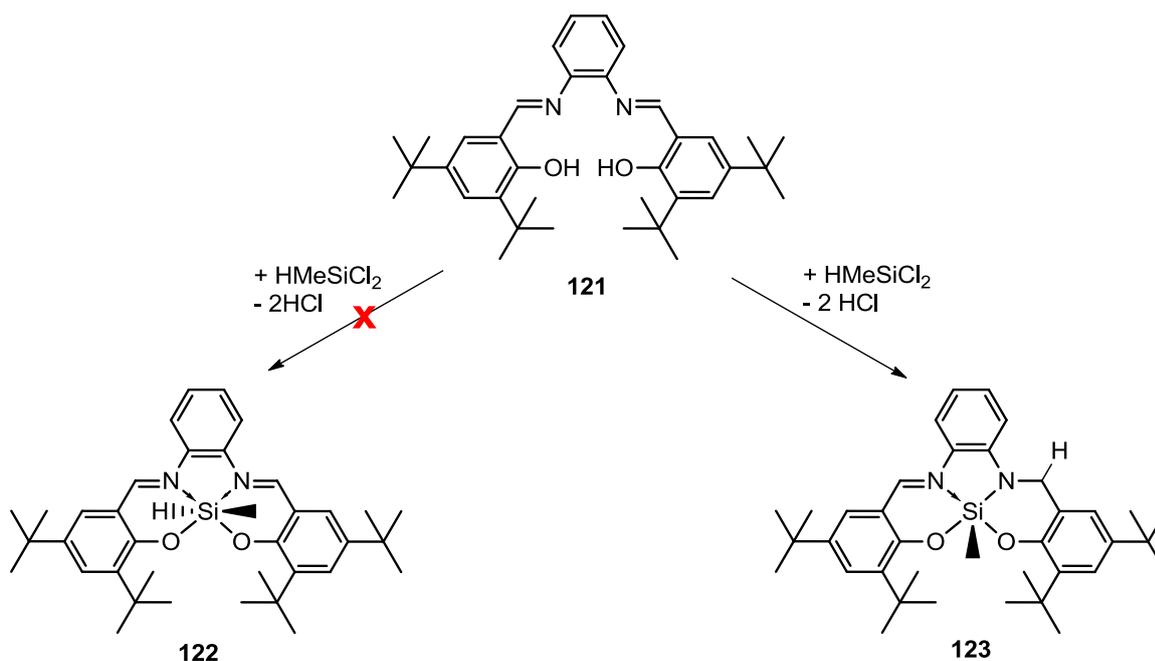


Abbildung 100. Die vom SiCl_4 bekannte Syntheseroute ist nicht auf die Synthese alkylierter Siliciumhydridsalophenkomplex übertragbar.

WAGLER und Mitarbeiter haben sich ausführlich mit der Synthese von auf Salen- und Salophenverbindungen basierende Siliciumorganyle beschäftigt. Sie berichten von ähnlichen Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener iminhaltiger Verbindungen bei der Reaktion mit Si-H -haltigen Edukten.^[327] Auch die nachträgliche Alkylierung der Dichloridspezies der Komplexe wie **120** (Abbildung 99) mit Metallalkylen wie MeLi , führt demnach zu einem nucleophilen Angriff an der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung anstelle einer Alkylierung des Siliciums. Die Erzeugung alkylierter Salen- oder Salophensiliciumhydridkomplexe ist demnach nicht möglich.

Die Verwendung von MeSiCl_3 führt laut WAGLER zu Komplexen, in denen zwar ein Chloridion im Komplex verbleibt, jedoch aus der ersten Koordinationssphäre entfernt ist.^[330] Der Austausch des Chlorids durch ein schwach koordinierendes Anion führt somit direkt zu einem kationischen Siliciumkomplex. Obwohl entsprechende Komplexe unterschiedlich substituierter Salene und Salophene beschrieben sind, gelingt die hier untersuchte analoge Synthese von **124** und **125** nicht.

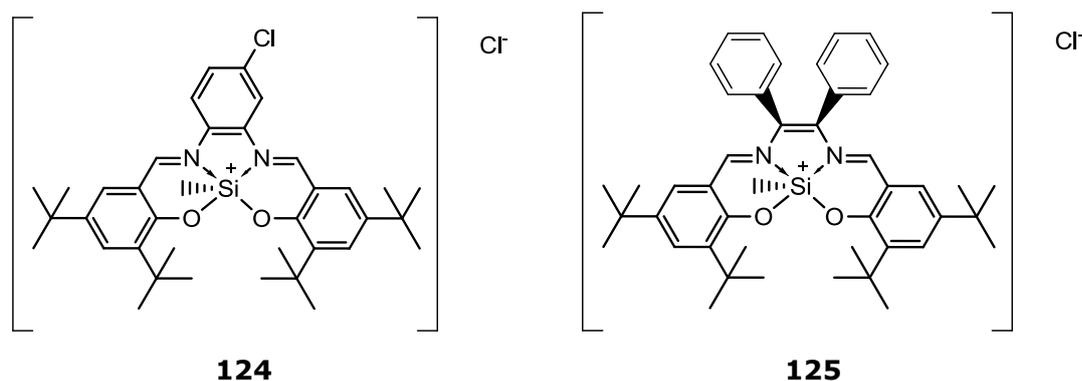


Abbildung 101. Struktur der kationischen Siliciumkomplexe **124** und **125**.

Polymerisationsexperimente wurden mit **120** unter den im BASELL-Patent^[265] angegebenen Bedingungen durchgeführt. Eine Polymerisation von Ethen fand jedoch nicht statt. Hierfür gibt es mehrere mögliche Gründe. Zum einen führt die vor der Polymerisation angewendete *in situ* Alkylierung mittels Aluminiumalkylen vermutlich zu einer Alkylierung des Liganden anstelle des Siliciums. Ähnliche Beobachtungen wurden von WAGLER *et al.* in der Reaktion von Siliciumkomplexen mit Alkalimetallalkylen gemacht. Der so gebildete Siliciumkomplex besitzt nur noch eine für die Polymerisation zugängliche Koordinationsstelle am Silicium, da die übrigen drei Koordinationsstellen durch den Liganden belegt sind. Die Polymerisation müsste somit unter Abspaltung des Liganden verlaufen und findet daher nicht statt. Darüber hinaus sind auch unter der Annahme, die Aktivierung sei möglich, die strukturellen Voraussetzungen für eine Polymerisation nach dem COSSÉE-ARLMAN-Mechanismus schlecht. Die Salen- und Salophen-Siliciumkomplexe besitzen eine quadratisch-planare Struktur.^[331] Die Koordinationsstellen, welche in diesen Komplexen für eine Polymerisation zur Verfügung stehen, liegen in *trans*-Position zueinander. Nimmt man eine Polymerisation nach dem COSSÉE-ARLMAN- bzw. GREEN-ROONEY-Mechanismus an, so wird eine *cis*-Stellung der wachsenden Polymerkette und der freien Koordinationsstelle zueinander benötigt (Kapitel 3.3). Die dazu nötige strukturelle Anordnung der starren, planaren Liganden am Silicium ist in diesen Komplexen allerdings nicht möglich. Eine effiziente Polymerisation wird somit unterbunden.

7.2.3. Triethylsilylium

Die einfachste dokumentierte Syntheseroute zur Erzeugung kationischer Siliciumverbindungen betrifft die Darstellung der alkyl- oder arylsubstituierten Spezies $[\text{SiR}_3]^+$. Wie bereits in Kapitel 6.4.2 erläutert, ist es problemlos möglich, diese aus Triethylsilan und Trityl[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] zu synthetisieren. Der Verlauf der Synthese kann dabei gut am Verschwinden der orange-braunen Farbe des Borats verfolgt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem die Syntheseroute ausgehend von Triethylsilan und Tritylborat verwendet.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von RUBIN und Mitarbeitern^[329] konnte festgestellt werden, dass katalytische Mengen des Silyliumions $[\text{SiEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu einer ausgesprochen raschen Polymerisation von Styrol führen. Man erhält das Polymer in quantitativer Ausbeute als weißen, pulvrigen Feststoff. Wendet man das Verfahren auf die Olefine Ethen und 1-Hexen an, so werden zunächst weder Poly-, noch Oligomere erhalten. Dies spiegelt sich im fehlenden Monomerverbrauch während der Reaktion wieder. Die Styrolpolymerisation verläuft somit vermutlich über einen kationischen Mechanismus, in dem das Silyliumion lediglich als Initiator dient. Dieser Mechanismus findet zwar mit Ethen und Propen nicht statt, eine Addition des Olefins an das Siliciumkation aber kann nicht ausgeschlossen werden. Greift man bei der Polymerisation von Ethen zu drastischeren Reaktionsbedingungen, so kann in der Tat ein Öl isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen müssen hierzu in Anlehnung an die von ZIEGLER beschriebene Aufbaureaktion abgeändert werden. Bei einem Monomerdruck von etwa 65 bar und einer Reaktionstemperatur von 180 °C werden rund 1.5 g des Öls erhalten. Bei weniger drastischen Bedingungen (65 bar/60 °C) lassen sich nur Spuren isolieren. Untersuchungen zeigen, dass es sich dabei um ein Gemisch oligomerer Kohlenwasserstoffe unbekannter Zusammensetzung handelt. Daher kann auch über einen Mechanismus nur spekuliert werden. Denkbar ist (a) eine Insertionsreaktion nach dem Vorbild der Aufbaureaktion oder (b) ein kationischer Polymerisationsmechanismus.

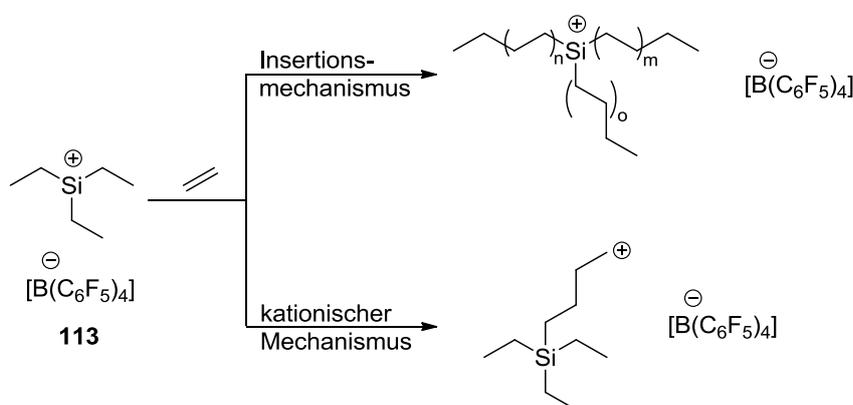


Abbildung 102. Reaktionsmechanismus der $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ katalysierten Oligomerisierung von Ethen.

In Anbetracht der elektronischen Ähnlichkeit zwischen AlR_3 und $[\text{SiR}_3]^+$ ist ein Insertionsmechanismus nach dem Vorbild der Aufbaureaktion am wahrscheinlichsten. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass die Reaktion erst bei hohen Reaktionstemperaturen und Monomerdrücken stattfindet. Gleiches gilt auch für die von ZIEGLER beschriebene Aufbaureaktion (Abbildung 74). Ein kationischer Polymerisationsmechanismus ist aufgrund der unzureichenden Stabilisierung des Kohlenstoffkations praktisch auszuschließen.

7.2.4. Aminosilane

Die Aminosilane **128**, **130** und **133** (Abbildung 103) sind aus den jeweiligen Lithiumsalzen der Liganden sowie HMeSiCl_2 leicht zugänglich. Dieses Silan ermöglicht es, die kationische Spezies direkt durch Zugabe von Tritylborat entsprechend Abbildung 86 zu erzeugen. Während die Lithiierung von **126** durch eine Deprotonierung mittels $^n\text{BuLi}$ durchgeführt wurde, konnten **129** und **132** über eine Single-Electron-Transfer-Reaktion (SET) aus dem entsprechenden α -Diimin-Liganden erhalten werden.^[307]

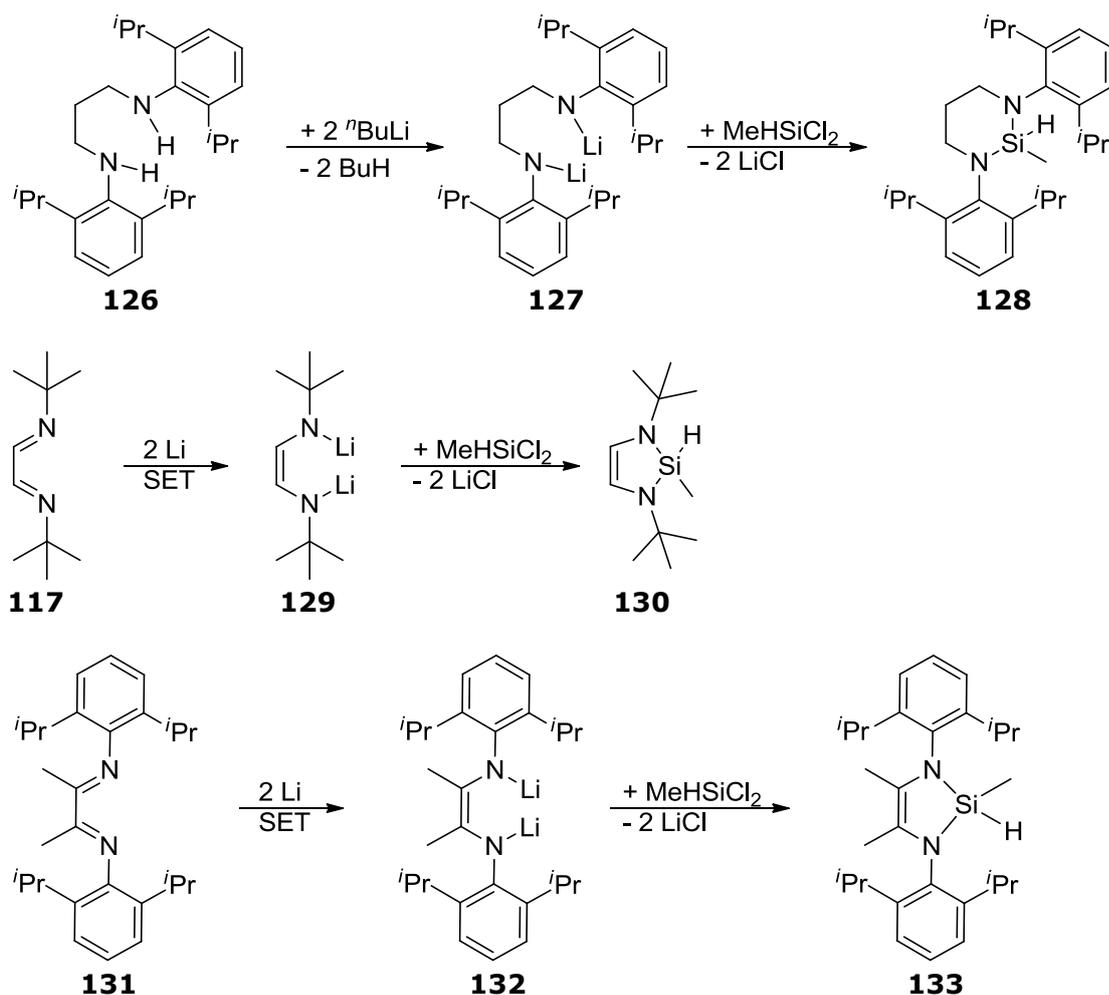


Abbildung 103. Synthetisierte Aminosilane.

Die drei Verbindungen **128**, **130** und **133** wurden als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation getestet. Unter den angewendeten Polymerisationsbedingungen (RT, Ethendruck von 2 bar) zeigten sie allerdings keinerlei Reaktivität. Die potentielle positive Ladung am Silicium wird durch ihre Stickstoffatome der Aminliganden stabilisiert. Dadurch wird allerdings in gleichem Maße die Elektrophilie des Siliciumkations vermindert. Eine Reaktion mit einem Olefinmolekül findet dadurch weniger bereitwillig statt. Erst bei harscheren Reaktionsbedingungen könnte die Bildung von Oligomeren oder Polymeren möglich sein.

7.2.5. Komplexe vom BROOKHART-Typ

Übergangsmetallverbindungen des BROOKHART-Typs sind seit Mitte der 1990er Jahre gängige Polymerisationskatalysatoren, welche insbesondere unter Verwendung von Nickel und Cobalt als Metallkomponente hochaktive Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen sind (Kapitel 2.2.3). Da Silicium eine hohe Neigung aufweist dative Bindungen mit Stickstoff einzugehen (Kapitel 6.4.1), sollen die daraus entstehenden Verbindungen und deren Eigenschaften in der Olefinpolymerisation hier erforscht werden. Abbildung 104 fasst die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zusammen. Die Synthese der Komplexe **134** und **135** wird durch Mischen der Liganden mit den Siliciumorganylen in THF bzw. Hexan und anschließendem mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. In keinem Fall konnte das gewünschte Produkt isoliert werden. Obwohl die α -Diimin-Liganden mit Nickel- und Cobaltsalzen bereitwillig reagieren (Kapitel 2.2.3) und auch Siliciumorganyle in der Regel rasch Stickstoffaddukte bilden (Kapitel 6.4.1), findet zwischen diesen beiden Verbindungsklassen unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Reaktion statt. Einen Hinweis auf die Ursache kann in der Größe der Ionenradien gefunden werden. Silicium(IV) besitzt abhängig von der Koordinationszahl einen Ionenradius von 40 pm (KZ 4, tetraedrisch) bzw. 54 pm (KZ 6, oktaedrisch).^[183] Nickel(II) und Cobalt(II), welche üblicherweise für Komplexe dieses Typs genutzt werden, haben deutlich größere Ionenradien. Diese betragen 69 pm beim Nickel(II) (KZ 4, tetraedrisch) und sogar 72 pm beim Cobalt(II) (KZ 4, high spin, tetraedrisch). Sie sind somit rund 30 % größer als die Siliciumionen. Zur Koordination an das Silicium müsste der Ligand seine Struktur deutlich verändern, was im vorliegenden Fall aber nicht möglich ist. Um eine stabile Koordination zu erreichen, ist daher der Größenunterschied zwischen Silicium und Nickel/Cobalt zu groß.

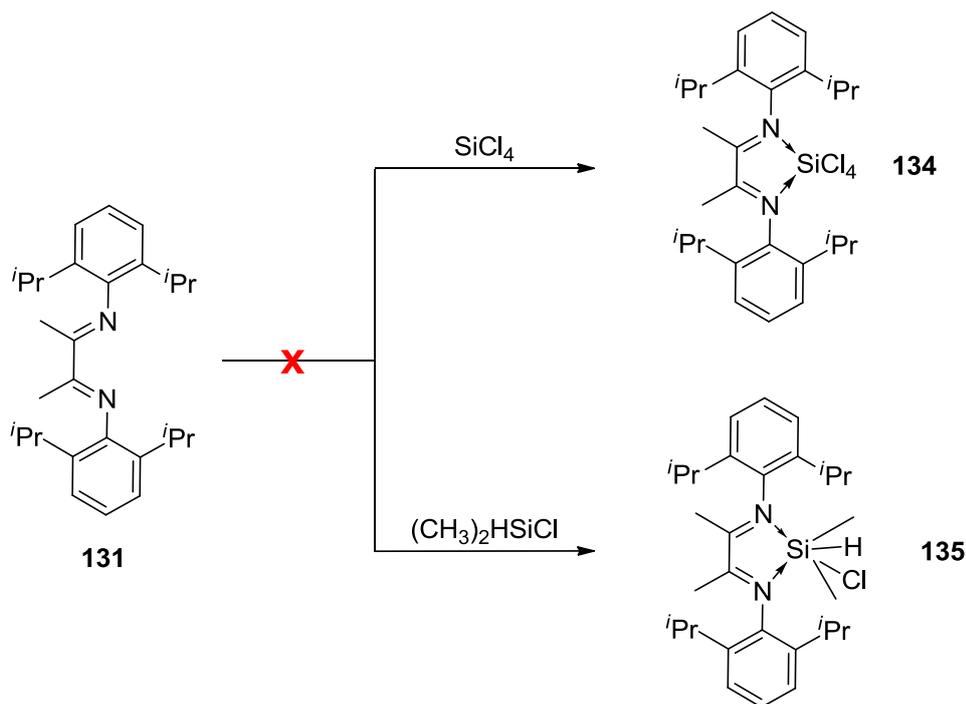


Abbildung 104. Verschiedene Siliciumorganische Verbindungen vom BROOKHART-Typ

7.2.6. Oxazolinliganden

Oxazoline stellen interessante Liganden in der Komplexchemie dar, welche in einer Vielzahl von metallorganischen Verbindungen Verwendung finden.^[332] Das kommerziell erhältliche 1,3-Bis(oxazolyl)benzol **136** brachte als Pincer-artiger Ligand^[333] jedoch nur teilweise den gewünschten Erfolg. Während die Verwendung als rein dativer Ligand zum Komplex **137** misslang, konnte durch eine Deprotonierung des Liganden mittels ⁿBuLi eine kovalente Bindung erreicht werden. Aus der Reaktion mit Dimethylchlorosilan konnte **138** isoliert werden.

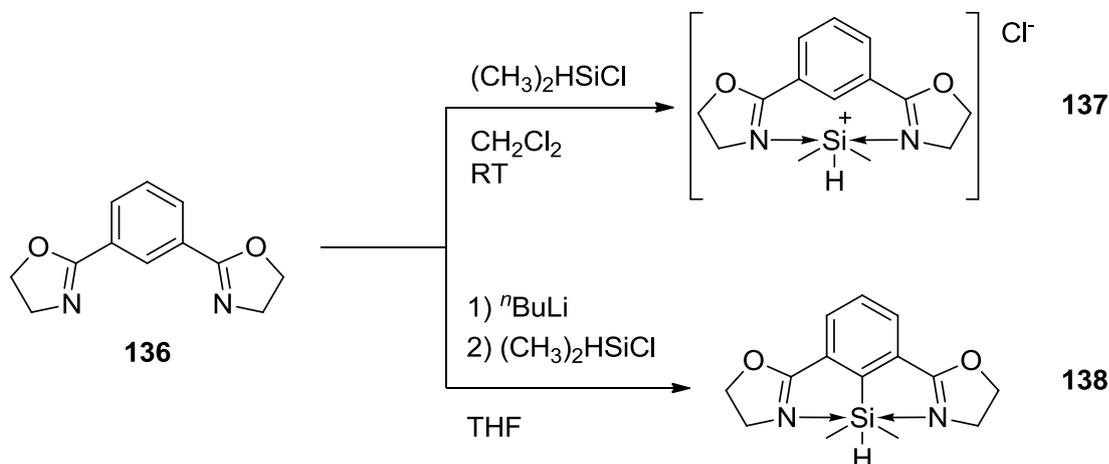


Abbildung 105. Untersuchte Oxazolin-Silicium-Komplexe (Synthesen im Experimentalteil).

Während der Synthese von **137** bildet sich aus dem Reaktionsgemisch ein weißer Niederschlag. Wird dieser isoliert und am Hochvakuum getrocknet, stellt er sich jedoch als reiner Ligand **136** dar. Es ist also möglich, dass **137** zwar gebildet wird, aber während der Isolierung das Silan im Vakuum wieder abgibt. Eine *in situ* Erzeugung des Komplexes ist somit vorstellbar, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden.

Polymerisationsexperimente mit Ethen und Komplex **138** wurden nach der Aktivierung durch Tritylborat durchgeführt. Während der Aktivierung verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos zu hellblau, was darauf hindeutet, dass die Hydridabstraktion bei diesem Molekül vermutlich gelingt. Unter milden Reaktionsbedingungen (30 °C, 2 bar Ethendruck) konnte allerdings kein Monomerverbrauch detektiert und anschließend auch kein Polymer isoliert werden. Wie im Fall der Aminliganden kann auch hier eine Stabilisierung der kationischen Spezies durch die Stickstoffatome stattfinden. Dadurch wird die Elektrophilie am Silicium reduziert und das Siliciumkation geht keine Reaktion mit dem Olefin ein.

7.2.7. Pyridin- und Imidazolderivate

Die Verbindungen von Siliciumorganylanen mit Derivaten des Pyridins und des Imidazols sind in der Literatur schon lange bekannt und hinreichend untersucht worden. Röntgenkristallographische Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere Siliciumverbindungen, die Chlorid-Liganden enthalten, dazu neigen, ein bis zwei dieser Chloridionen aus der inneren Koordinationssphäre des Siliciums zu entfernen, um so Platz für weitere stickstoffhaltige Liganden zu schaffen. Formell erhält man Salze, in denen das Silicium bereits einfach oder sogar zweifach positiv geladen ist.^[292, 334, 335]

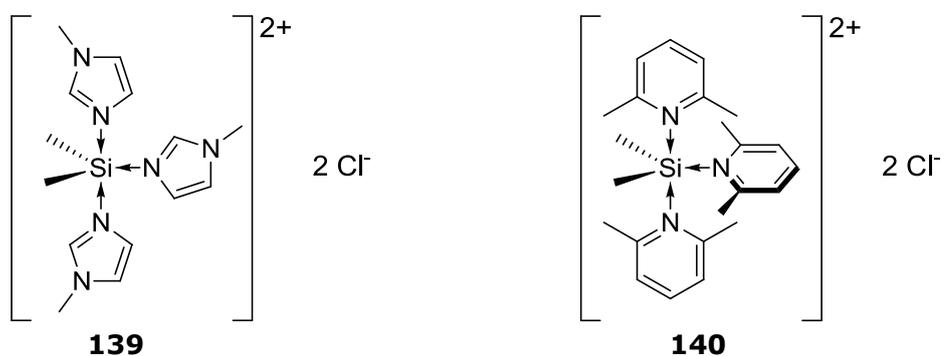


Abbildung 106. Untersuchte Pyridin- und Imidazolderivate (Synthesen im Experimentaltteil).

Die in Abbildung 106 gezeigte Verbindung **139** ist in der Literatur bekannt und kann durch Mischen der Siliciumkomponente Me_2SiCl_2 mit *N*-Methylimidazol in einem apolaren Lösungsmittel und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur hergestellt

werden.^[334] **140** wurde analog dieser Vorschrift aus Dimethyldichlorsilan und 2,6-Lutidin synthetisiert. In Polymerisationsreaktionen von 1-Hexen zeigt **140** unter den angewendeten Bedingungen (80 °C, 3 Tage) keine Aktivität. Obwohl es sich formal bei diesen Verbindungen um Siliciumkationen handelt, ist die positive Ladung eher am Stickstoff lokalisiert. Dieser gibt seine Elektronendichte an das benachbarte Silicium ab. Dieses trägt somit nur formal eine positive Ladung. Es ist daher deutlich weniger elektrophil und kann keine Reaktion mit den α -Olefinen eingehen.

7.2.8. Anionische Siliciumorganyle

VAN TOL beschreibt in einem Patent aus dem Jahr 1998 die Synthese von $\text{Li}[\text{MeSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **141** sowie dessen Verwendung als Cokatalysator für die Polymerisation von Ethen (Abbildung 107.)^[336] Als Katalysator dient in dieser Reaktion das SCHWARTZ-Reagens $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$. Die Reaktionsbedingungen geben jedoch Anlass, am vorgeschlagenen Polymerisationsmechanismus zu zweifeln. Demnach enthält das Reaktionsgemisch THF sowie Trioctylaluminium und besitzt mit 148 °C eine hohe Temperatur. Metallocenkatalysatoren unterlaufen bei diesen Temperaturen häufig destruktive Nebenreaktionen. Außerdem wirkt THF als Katalysatorgift und blockiert die freie Koordinationsstelle des Zirkonocens. Zusätzlich führt die Reaktion mit dem Aluminiumalkyl wahrscheinlich zur Bildung von $\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{Oct})$. Dieses kann aber nicht mittels $\text{Li}[\text{MeSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ durch die vorgeschlagene Reaktion, nämlich die Abstraktion eines Chloridliganden, in die katalytisch aktive Spezies überführt werden.

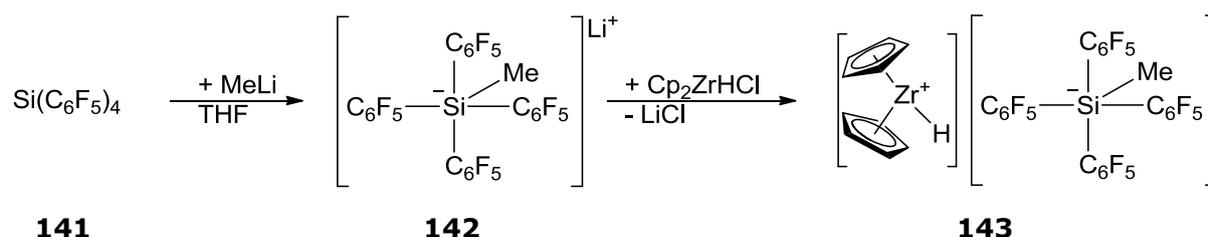


Abbildung 107. Synthese von $\text{Li}[\text{MeSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, sowie dessen Verwendung als Cokatalysator nach VAN TOL.^[336]

Insgesamt ist es unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich, dass das Ionenpaar $[\text{Cp}_2\text{ZrH}][\text{MeSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ die tatsächlich katalytisch aktive Substanz in dieser Polymerisation ist. Da Silicium seine Koordinationssphäre bereitwillig bis auf KZ 6 erweitern kann und anionische hypervalente Siliciumorganyle Elektrophile mit einem deutlichen Metallcharakter darstellen (Kapitel 6.3), ist eine mögliche Erklärung für die dennoch beobachtete Polymerisation, dass nicht das kationische Zirkonocen, sondern das anionische Siliciumorganyl in dieser Reaktion als Katalysator fungiert. Um diese Hypothese zu überprüfen, werden Polymerisationen von Ethen unter harscheren

Bedingungen ($p = 40 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ °C}$) mit $\text{Li}[\text{MeSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **142** als potentiell katalytisch aktive Substanz durchgeführt. Ein Verbrauch von Ethen kann nicht beobachtet werden. Es wird kein Polymer gebildet. Auch der Zusatz von Chlortriphenylmethan, welches das kleine Lithiumkation durch ein schwach koordinierendes Tritylkation *in situ* zu ersetzen, führt zu keinem veränderten Polymerisationsverhalten. Daher ist zu vermuten, dass in der von VAN TOL beschriebenen Reaktion ein zirkoniumhaltiges Fragment als Katalysator aktiv ist, auch wenn der beschriebene Reaktionsverlauf so eher unwahrscheinlich ist.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick**
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

XI. Zusammenfassung und Ausblick

Siliciumorganische Verbindungen in der Olefinpolymerisation

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollte die Frage untersucht werden, ob siliciumorganische Verbindungen potentielle Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen darstellen. Ausgangspunkt dieser Überlegung ist die Analogie zwischen kationischen Siliciumverbindungen des Typs $[\text{SiR}_3]^+$, den aus der Aufbaureaktion bekannten Aluminiumalkylen AlR_3 und den Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 3 und 4 des Periodensystems der Elemente (Abbildung 108).

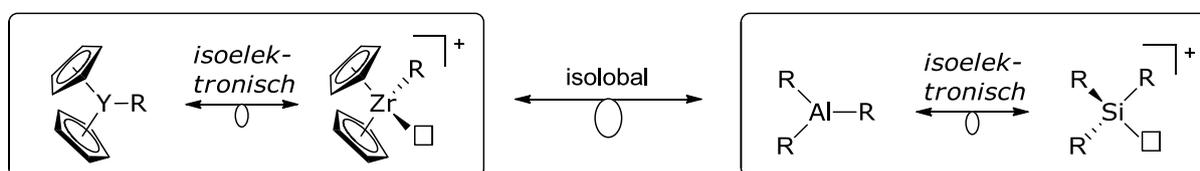


Abbildung 108. Beziehungen verschiedener Katalysatoren zueinander sowie deren Elektronenstruktur (R = Alkyl, □ = freie Koordinationsstelle).

Die damit aufgeworfene Frage konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Dennoch sind die Aussichten auf einen auf Silicium basierenden Polymerisationskatalysator nicht grundsätzlich schlecht. Generell stehen Katalysatoren, die auf Silicium basieren, das Problem der zu stabilen Silicium-Kohlenstoff-Bindung im Weg. Diese hat im Gegensatz zu den Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen und den üblicherweise in der Polymerisation verwendeten Übergangsmetallen einen ausgeprägt kovalenten Charakter. Das führt dazu, dass eine wiederholte Insertion von Olefinen in eine bestehende Silicium-Kohlenstoff-Bindung nur schwer abläuft, da oft schon nach der ersten Insertion eine ausgesprochen stabile Verbindung entsteht.

Trotz dieser ungünstigen Voraussetzung wird in der Literatur von zwei Arten von Siliciumverbindungen berichtet, welche in der Lage sein sollen, α -Olefine zu polymerisieren. Dabei handelt es sich um den Silylenkomplexe **97** und die Salophenverbindung **120** (Abbildung 109). Beide wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die berichteten Polymerisationsergebnisse konnten allerdings nicht reproduziert werden. In beiden Fällen kann dies auf mechanistische Ursachen zurückgeführt werden.

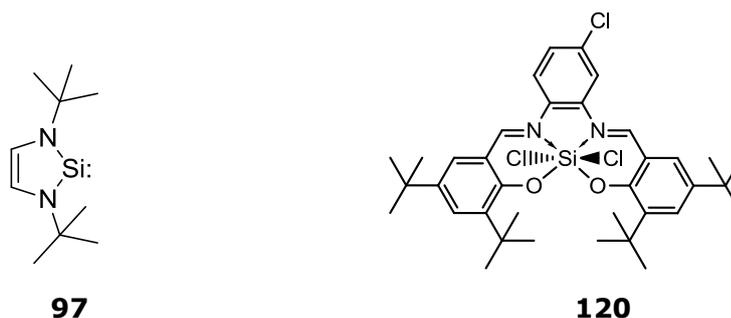


Abbildung 109. Siliciumverbindungen, von denen eine katalytische Wirkung in der Olefinpolymerisation berichtet wurde.

Für das Silylen **97** ist mit Olefinen eine Reaktion zu erwarten, wie sie auch die analogen Carbene eingehen. Das bedeutet, dass ein Silacyclopropen gebildet wird, welches – der Analogie folgend – keine weiteren Reaktionen mit dem Olefin eingeht. Da dies auf alle Silylenverbindungen zutrifft, ist eine weitere Untersuchung dieser Klasse von Siliciumorganylen im Hinblick auf eine potentielle Olefinpolymerisation wenig aussichtsreich.

Im Fall der Salophenkomplexes **120** besteht das Problem hingegen darin, dass die Koordinationsstellen, welche zur Polymerisation zur Verfügung stehen würden, in *trans*-Position zueinander stehen. Setzt man einen Reaktionsmechanismus analog dem von COSSÉE und ARLMAN für die Polymerisation mittels Übergangsmetallen der Gruppe 4 voraus, so benötigt man am Metallzentrum zwei Koordinationsstellen, welche in *cis*-Stellung zueinander stehen (Kapitel 3.3). Dies ermöglicht die Insertion des Olefins über einen viergliedrigen Übergangszustand. Die quadratisch-bipyramidale Struktur von Salen- und Salophenkomplexen des Siliciums führt allerdings dazu, dass die einzigen Koordinationsstellen, die nicht durch den Liganden belegt sind, in *trans*-Position zueinander stehen. Somit wird die Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustands während der migratorischen Insertion unterbunden. Dieses Problem könnte durch die Verwendung von Liganden umgangen werden, deren Anordnung am Metall weniger starr ist und so die *cis*-Stellung der Koordinationsstelle und der Polymerkette ermöglichen. Potentielle Kandidaten hierfür stellen Phenoxyiminliganden dar, welche ebenfalls aus der Olefinpolymerisation mit Übergangsmetallen bekannt sind (Kapitel 2.2.4). Diese sind den Salen- bzw. Salophenliganden chemisch ähnlich, eröffnen strukturell jedoch die Möglichkeit, Siliciumkomplexe zu erhalten, in denen die zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen am Silicium in *cis*-Position zueinander stehen. Dies gelingt, da die Liganden nicht durch ihre Struktur dazu gezwungen werden vier äquatorial angeordnete Koordinationsstellen zu besetzen. Die strukturellen Unterschiede sind in Abbildung 110 skizziert.

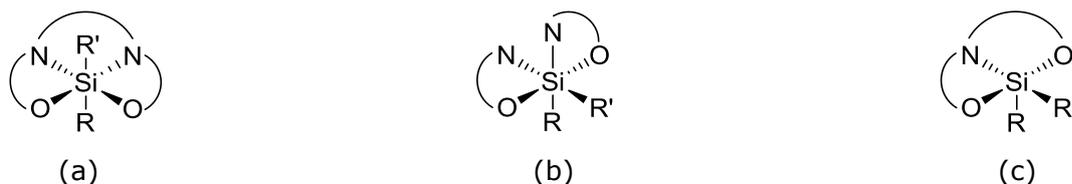


Abbildung 110. Schematische Darstellung der strukturellen Unterschiede in (a) Salen- und Salophenkomplexen, (b) zweizähligen Bis(phenoxyimin)komplexen vom O-N- und (c) dreizähligen Phenoxyiminkomplexen vom O-N-O-Typ.

Ob die Darstellung entsprechender Komplexe mit Phenoxyimingliganden und Methylchlorosilan gelingt, ist ungewiss, da Hydrosilylierungsreaktionen des Liganden auftreten könnten (Abbildung 111).

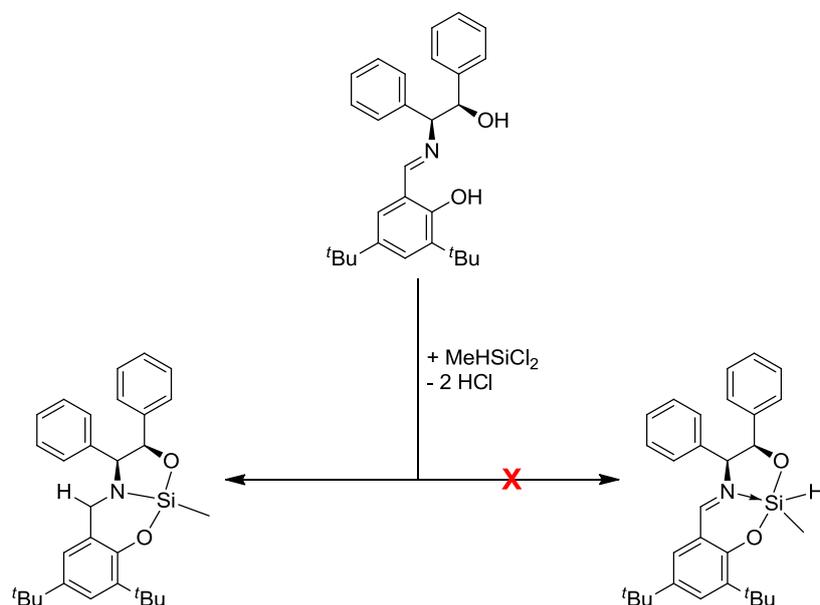


Abbildung 111. Mögliche Reaktion von Phenoxyiminliganden am Beispiel der Reaktion eines Liganden des dreizähligen O-N-O-Typs mit MeHSiCl₂.

Berichte von WAGLER *et al.* legen jedoch nahe, dass die Darstellung von Phenoxyiminkomplexen des O-N-O-Typs mit allylsubstituierten Siliciumverbindungen ohne unerwünschte Nebenreaktionen möglich ist. Obwohl Salen- und Salophenliganden in dieser Reaktion zu einer Addition an den Liganden unter Allylsilylierung der C=N-Doppelbindung führen, tritt dieses Verhalten bei Phenoxyiminen offenbar nicht auf.^[327] Auch die Reaktion zweier zweizähliger Phenoxyiminliganden des O-N-Typs mit Allylsiliciumtrichlorid und Bis(allyl)siliciumdichlorid eine höchst interessante Variante dar (Abbildung 112). Ein besonderer Vorteil des aus der letzten Reaktion erhaltenen Komplexes ist, dass dieser ohne weitere Vorbehandlung in die katalytisch aktive Spezies überführt werden könnte. Die Abstraktion des Allylsubstituenten kann durch die Zugabe eines Elektrophils wie z. B. [CPh₃][B(C₆F₅)₄] erfolgen (Kapitel 6.4.2).^[340] Dies trifft

selbstverständlich auch auf mögliche Komplexe aus Reaktionen des dreizähligen Liganden mit *Bis*(allyl)siliciumdichlorid zu.

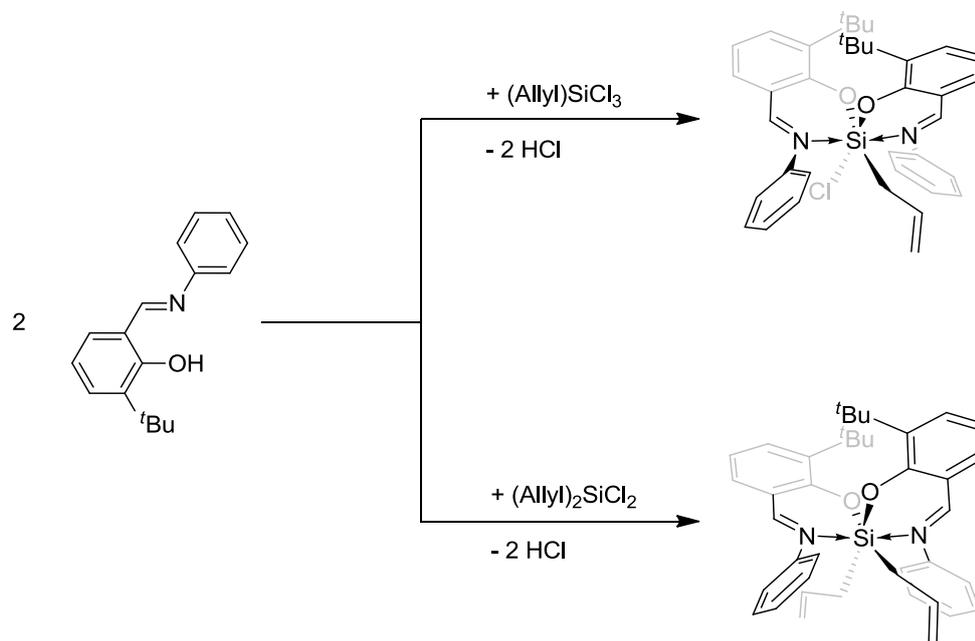


Abbildung 112. Mögliche Darstellung von *Bis*(phenoxyimin)siliciumkomplexen.

Im Anschluss an die Untersuchungen der Komplexe **97** und **120**, von denen die Polymerisation von α -Olefinen in der Literatur berichtet war, wurden weitere siliciumorganische Verbindungen in die Arbeit mit einbezogen. Zu diesen zählen Komplexe mit α -Diiminliganden, Oxazolinliganden, Pyridinliganden sowie diverse chelatisierende Aminliganden. Keiner der Komplexe zeigt unter milden Bedingungen eine Reaktion mit Ethen. Im Gegensatz dazu ist es gelungen, mittels [Et₃Si][B(C₆F₅)₄] **113** bei hohen Ethendrücken und hohen Polymerisationstemperaturen ein oligomeres Öl zu erzeugen. Es ist davon auszugehen, dass dies nach einem Mechanismus analog der von K. ZIEGLER beschriebenen Aufbaureaktion entstanden ist.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse, die leider nicht eingehend untersucht werden konnte, sind die hypervalenten Siliciumverbindungen. Diese werden in der organischen Chemie häufig zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verwendet.^[322] Sie dienen auch zur Hydrosilylierung von Carbonylen,^[290] Iminen^[337] und Olefinen.^[338] Ein bekannter Vertreter dieser Gruppe ist das fünffach koordinierte Natrium-*bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicat **145** (Abbildung 113).^[339] Diese Verbindung lässt sich leicht aus Brenzkatechin und Allyltrimethoxysilan synthetisieren.

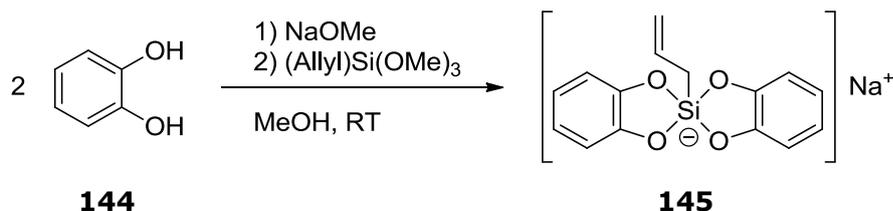


Abbildung 113. Darstellung von Natrium-*bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicat.

Erste Vorversuche haben gezeigt, dass mit **145** selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen (120 °C und 60 bar Ethendruck) keine Polymerisation beobachtet werden kann. Ersetzt man jedoch das Natriumkation *in situ* durch ein Triethylammoniumion so findet eine Wechselwirkung zwischen dem Komplex und Ethen bereits bei Raumtemperatur und einem Druck von 2 bar statt. Bei der Zugabe von Ethen ändert sich die Farbe der Lösung von farblos zu rot. Ein Verbrauch von Ethen kann allerdings nicht beobachtet werden. Ebenso wird kein Polymer gebildet. Eingehende Untersuchungen unter anderen Reaktionsbedingungen waren leider aus zeitlichen und technischen Gründen nicht möglich, sind aber dringend geboten und werden voraussichtlich hoch interessante Ergebnisse liefern.

Für weitere Untersuchungen empfiehlt es sich von $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und Tetrabutylammonium-*bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicat auszugehen, da diese die erfolgversprechendsten Verbindungen für auf Silicium basierende Polymerisationskatalysatoren darstellen. Ferner sind Komplexe, in denen der Ligand durch eine dative Bindung an das Silicium gebunden ist, als Polymerisationskatalysatoren voraussichtlich wenig geeignet. Die stabilisierende, elektronenschiebende Wirkung des Liganden verringert die Elektrophilie des Siliziums zu stark. Außerdem ist es ratsam einen Großteil der hier vorgestellten Komplexe unter drastischeren Reaktionsbedingungen untersucht werden. Diese sollten denen der „AUFBAUREAKTION“ angeglichen werden, d.h. die Polymerisationen sollten bei hohen Drücken (≥ 60 bar) und hohen Temperaturen (≥ 100 °C) durchgeführt werden. Diese Bedingungen ermöglichen es eventuell, die ungünstigen Voraussetzungen der außerordentlich stabilen Silicium-Kohlenstoff-Bindung zu überwinden. Hier ist noch viel Forschungsbedarf vorhanden.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook**
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

XII. Summary and Outlook

Organosilicon Compounds in Olefinpolymerization Reactions

The second part of this work relates to the question, whether organosilicon compounds are potential catalysts for the polymerization of α -olefins. Starting point of this approach is the analogy between cationic silicon compounds of the type $[\text{SiR}_3]^+$, the aluminum alkyls AlR_3 , which are well known from the "AUFBAUREAKTION", and the transition metal complexes of the groups 3 and 4 of the periodic table of elements (Figure 4).

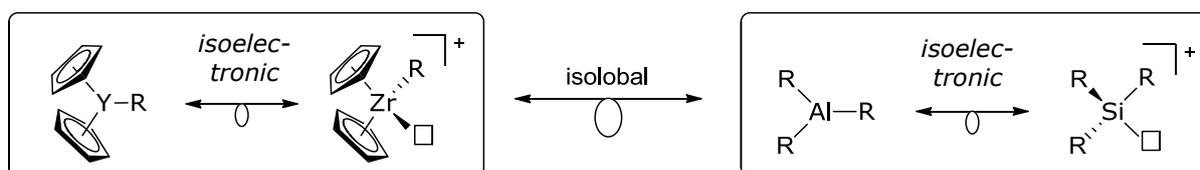


Figure 4. Relation between different complexes and their electronic structure (R = alkyl, \square = vacant coordination site).

The thus raised question has to be left in abeyance. However, the prospects for silicon-based polymerization catalysts are not strictly negative. In general, silicon-based catalysts entail the problem that they comprise stable silicon-carbon bonds. In contrast to bonds between carbon atoms and transition metals, which are usually applied in polymerization reactions, these bonds exhibit a greatly covalent character. In consequence, the consecutive insertion of olefins into the existing silicon-carbon bond hardly occurs due to the formation of remarkably stable compounds after the first insertion.

Despite these unfavorable prerequisites two kinds of silicon containing compounds have been reported in the literature to polymerize α -olefins. Said compounds are the silylene complex **97** and the salophene compound **120** (Figure 5). Both compounds were studied in this work. However, the reported polymerization results were not reproducible. In both cases mechanistic reasons can be given to elucidate these observations.

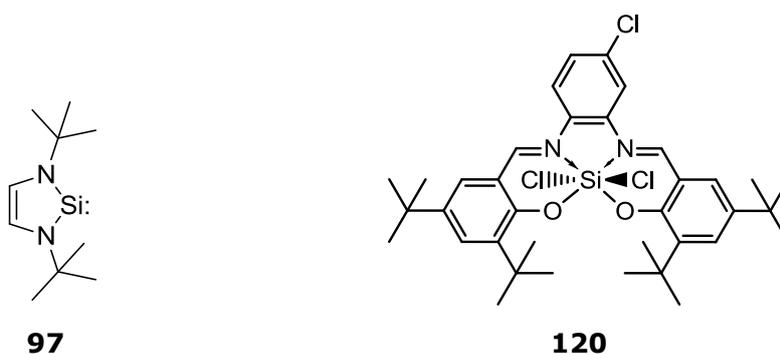


Figure 5. Complexes **97** and **120**, which are reported to polymerize olefins.

In the reaction of compound **97** with an olefin it has to be expected that the silylene results in a product comparable to the product formed in reactions between olefins and carbenes. Thus, the expected product is a silycyclopropene, which does not undergo any further reactions with olefins. As this is true for all silylene compounds, further studies on this kind of organosilicon compounds with respect to olefin polymerization reactions are not promising.

In the case of the salophene complex **120** the basic problem can be found in the *trans*-position of the coordination sites capable within the complex for the polymerization reaction to occur. Assuming a reaction mechanism following the one provided by COSSÉE and ARLMAN for the polymerization reaction with transition metal complexes of the group 4, two coordination sites in *cis*-position at the metal center are required (chapter 3.3). This allows the insertion of the olefin *via* a four-membered transition state. The square bipyramidal structure of the salene- and salophene complexes of silicon forces the two coordination sites which are not occupied by the ligand molecule to be in *trans*-position. Thus, the formation of a four-membered transition state is suppressed by the complex structure. In order to deal with this problem it would be necessary to employ a less rigid ligand system thus enabling the vacant coordination site and the growing polymer chain being in *cis*-position at the metal center. Potential candidates for this purpose are phenoxyimin ligands which are also known from olefin polymerizing transition metal complexes (chapter 2.2.4). These compounds are chemically similar to salene- and salophene complexes, but differ in their coordination to the central atom of the complex. Due to their structure, these ligands are not constrained to occupy four equatorial coordination sites at the silicon, enabling the *cis*-constitution of the vacant coordination site and the polymer chain during a polymerization reaction. The structural differences are outlined in Figure 6.

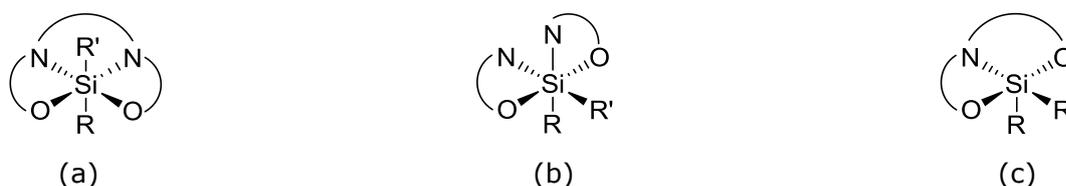


Figure 6. Schematic representation of the structural differences between (a) salene- or salophene complexes, (b) bidentate bis(phenoxyimin) complexes of the O-N- and (c) tridentate phenoxyimin complexes of the O-N-O type.

However, a successful synthesis of said complexes from ligands of the O-N-O-type and methyldichlorosilane is not guaranteed, as hydrosilylation reactions described in the literature may take place (Figure 7).

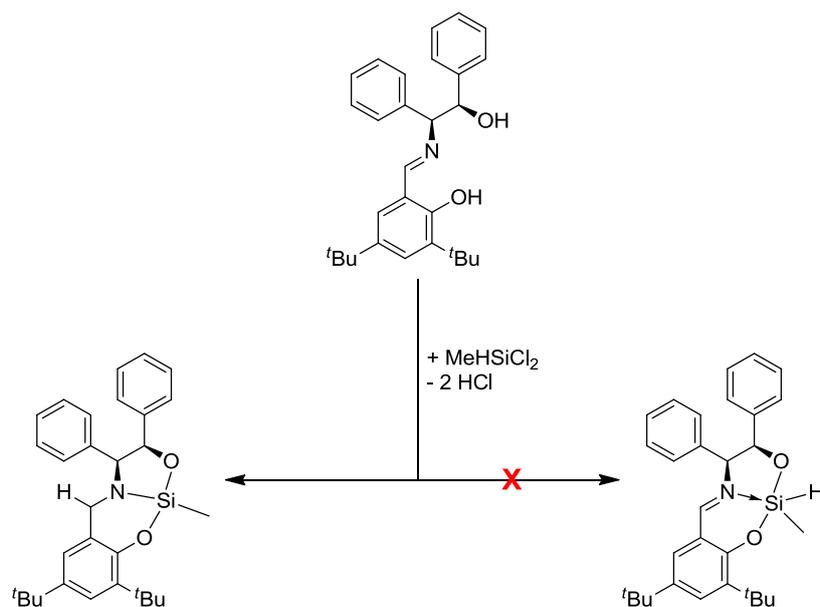


Figure 7. Possible reaction of phenoxyimin ligands exemplified by a tridentate ligand of the O-N-O type with MeHSiCl₂.

Reports by WAGLER *et al.* however suggest that the synthesis of phenoxyimin complexes with tridentate ligands of the O-N-O type may be possible without undesired side reaction by employing allyl substituted silicon compounds. Even though salene and salophene ligands undergo allylsilylation reactions of the C=N double bond in these reactions, it appears that this does not take place in the case of phenoxyimin compounds.^[327] Therefore, the reaction of two bidentate phenoxyimin ligands of the O-N type with allylsilicontrichloride and *bis*(allyl)silicondichloride are highly interesting variations to achieve suitable organosilicon compounds (Figure 8). A special benefit of the latter reaction is the simple activation of the catalyst prior to polymerization which does not require a further conditioning step. The allyl substituent may be removed by the addition of an electrophile such as [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (cf. chapter 6.4.2).^[340] This also applies for possible complexes formed in the reaction of tridentate ligands and *bis*(allyl)silicondichloride.

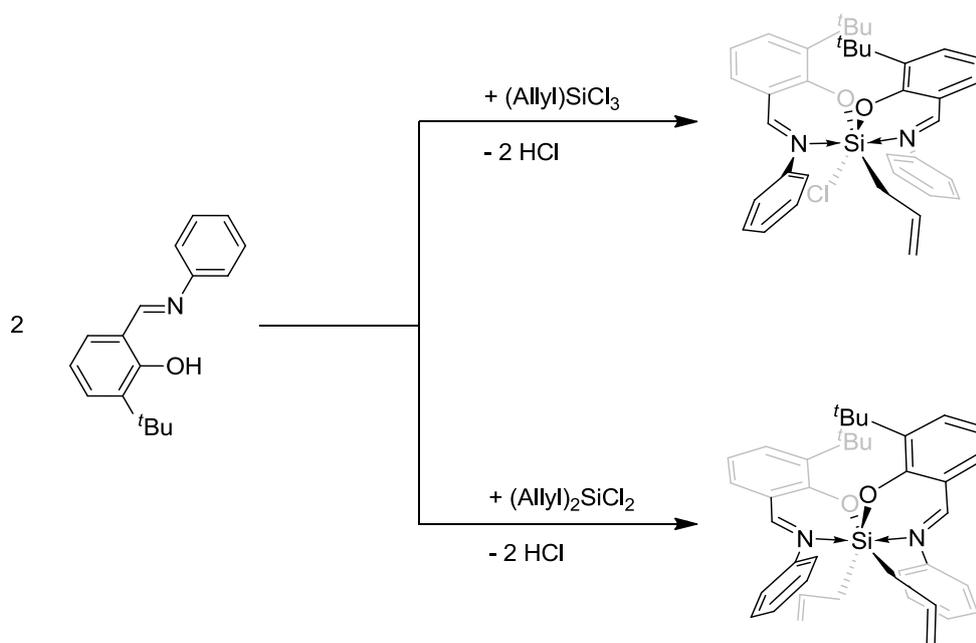


Figure 8. Synthesis of possible *bis*(phenoxyimin)silicon complexes.

After studying the two complexes **97** and **120**, which were reported in the literature to polymerize α -olefins, further organosilicon compounds were investigated with respect to their polymerization behavior. These compounds include complexes based on α -diimin ligands, oxazoline ligands, pyridine ligands as well as several chelating amine ligands. None of those complexes appeared to polymerize ethane under mild reaction conditions. By contrast, it was possible to obtain a viscous, oligomeric oil in the reaction of ethene with $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **113** at high monomer pressures and elevated reaction temperatures. It has to be expected that said oligomers are formed in a reaction mechanism analogue to the "AUFBAUREAKTION" described by K. ZIEGLER.

A further interesting class of compounds, which could not be studied in detail herein, are hypervalent silicon complexes. In organic chemistry, these compounds are often applied in the formation of carbon-carbon bonds.^[322] They are also utilized in hydrosilylation reactions of carbonyls,^[290] imins^[337] and olefins.^[338] A well known representative of this class is the fivefold coordinated sodium *bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicate **145** (Figure 9).^[339] This compound is readily synthesized from catechol and allyltrimethoxysilane.

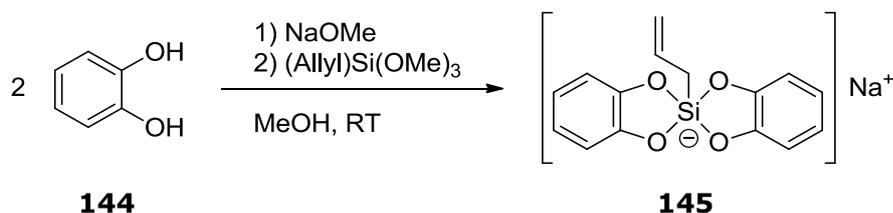


Figure 9. Synthesis of sodium *bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicate.

Pre-tests have evaluated that even under drastic reaction conditions (120 °C and 60 bar ethene pressure) no polymerization reactions by **145** could be observed. If, however, the sodium cation is replaced *in situ* by a triethyl ammonium ion, an interaction between the complex and ethene takes place even at room temperature and a monomer pressure of 2 bar. Under the addition of the ethene, a change in color of the solution from colorless to red can be observed. However, no ethene consumption was detected and no polymer was formed. Detailed examinations under different reaction conditions could not be conducted due to a lack of time and for technical reasons. Nonetheless, experimental work on this system is advisable and interesting results have to be expected.

For further investigations, it is recommendable to start from $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and tetrabutyl ammonium *bis*(1,2-benzylidolato)allylsilicate, as these compounds represent the most promising silicon-based polymerization catalysts. Moreover, complexes having dative bonds between the ligand and the silicon are least promising. The stabilizing, electron donating effect of these bonds reduces the electrophilic character at the silicon center too much. Furthermore, it is advisable to conduct some of the polymerization reactions described herein under more rigorous reaction conditions. These should adapt the reaction conditions of the „AUFBAUREAKTION“, *i.e.* the polymerization should be performed at high pressures (≥ 60 bar) and high temperatures (≥ 100 °C). These conditions may be the key to overcome the disadvantageous prerequisites of the extremely stable silicon-carbon bond. However, there is still need for further research.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil**
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang

XIII. Experimententeil

8. Generelle Arbeitstechniken

Alle Synthesen, die hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen umfassen, wurden durch die Anwendung gängiger SCHLENK-Methoden oder in einer Glovebox (Typ LAB MASTER 130, Fa. MBRAUN bzw. Typ UNILAB, Fa. MBRAUN) in getrockneten Glasgeräten und unter Argonatmosphäre (Reinheit an der SCHLENK-Line: 4.8, Reinheit in der Glovebox: 5.0) durchgeführt. Die Vakuum-Schutzgasleitung (NORMAG) ist mit einer Drehschieberölpumpe (PFEIFFER DUO 010 M) ausgestattet. Die Glasapparatur wurde im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon befüllt. Das Abwiegen, die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe wurde in der Glovebox vorgenommen. Die benötigten Lösungsmittel Toluol, Pentan, Dichlormethan, Diethylether und THF wurden über das Lösungsmittelreinigungssystem SPS-800 der Firma MBRAUN getrocknet und anschließend über Molekularsieb (3 Å) gelagert oder sofort verbraucht. Die Trocknung sämtlicher verwendeter flüssiger Monomere geschah durch Vakuumkondensation von CaH_2 nach dreitägigem Rühren bei RT. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen von Methyllithium, Butyllithium und Methylmagnesiumchlorid wurden durch literaturbekannte Titrations bestimmt.^[341, 342] Synthetisierte Verbindungen wurden im Vakuum bei ca. 10^{-2} mbar von Lösungsmittelresten befreit.

9. Ausgangsverbindungen

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche verwendeten Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden von den Firmen ACROS, SIGMA-ALDRICH, ABCR und MERCK bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma DEUTERO erhalten. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

1-Methylinden/3-Methylinden **28**^[213], 1-Ethylinden/3-Ethylinden **29**^[213], 1-Isopropylinden/3-Isopropylinden **30**^[213], 1-*tert*-Butylinden/3-*tert*-Butylinden **31**^[213], 1-Cyclohexylinden/3-Cyclohexylinden **32**^[210, 216], 1-Isopropyl-2-methylinden/3-Isopropyl-2-methylinden **33**^[210], 2-Methyl-3-phenylpropansäurechlorid^[224], 2,5,6-Methylindan-1-on **41**^[222], 5,6-Cyclopenta-2-methylindan-1-on **43**^[221], 2-Methyltetrahydrobenz[e]indan-1-on **45**^[221], 2-Methyl-1,2-dihydro-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-on **47**^[343], 2-Methylindan-1-on **49**^[224], *Bis*(1-Me-Ind)₂ZrCl₂ **51**^[213], *Bis*(1-Et-Ind)₂ZrCl₂ **52**^[213], *Bis*(1-*i*Pr-

Ind)₂ZrCl₂ **53**^[213], *Bis*(1-*t*Bu-Ind)₂ZrCl₂ **54**^[213], *Bis*(1-*c*yHex-Ind)₂ZrCl₂ **55**^[210, 216], Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]^[151, 344], 4-(4-Bromphenyl)-1-buten^[345], Glyoxal-*bis*-(*N*-*tert*-butylimin) **117**^[307], 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten **118**^[307], 1,3-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazasilol-2-ylidene **97**^[307], *N,N'*-*bis*(2,6-di-Isopropylphenyl)propane-1,3-diamine **126**^[68], Dimethyl-tris(1-methylimidazol)siliciumdichlorid **139**^[334], Tetrakis(pentafluorophenyl)silan Si(C₆F₅)₄ **141**^[336], Lithium(tetrakis(pentafluorophenyl)methylsilan) Li[Me Si(C₆F₅)₄] **142**^[336], Natrium[*bis*(1,2-benzyldiolato)allylsilicat] **145**^[339].

Der Salenligand 6,6'-((1*E*,1'*E*)-(((1*S*,2*S*)-1,2-diphenylethane-1,2-diyl)*bis*(azanylylidene))*bis*(methanylylidene))*bis*(2,4-di-*tert*-butylphenol) **115**, die Salophenliganden 6,6'-((1*E*,1'*E*)-(1,2-phenylene-*bis*(azanylylidene))*bis*(methanylylidene))*bis*(2,4-di-*tert*-butylphenol) **121** und 6,6'-((1*E*,1'*E*)-((4-chloro-1,2-phenylene)*bis*(azanylylidene))*bis*(methanylylidene))*bis*(2,4-di-*tert*-butylphenol) **116** wurden freundlicherweise von Robert Reichardt zur Verfügung gestellt. Der α -Diiminligand *N,N'*-*bis*(2,6-di-Isopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien **131** war eine Schenkung von Dr. Marcus Wegner.

10. Spektroskopische und analytische Methoden

10.1. Kernspinresonanzspektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf einem AVANCE III AMX-300 Spektrometer (Protonen-Larmor-Frequenz 300 MHz) der Firma BRUKER BIOSPIN durchgeführt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zum Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels angegeben.^[346] Die Abkürzungen der Multipletts folgen den gängigen Benennungen (Singulett, Duplett, Triplet und Multiplett). Sämtliche deuterierte Lösungsmittel zur Untersuchung hydrolyseempfindlicher Substanzen wurden zuvor über CaH₂ getrocknet, destilliert und anschließend unter Argon aufbewahrt. Alle ¹³C-NMR-Spektren sind ¹H-entkoppelt. Wenn nicht extra vermerkt, wurden die NMR-Spektren bei 298 K aufgenommen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm MESTRENOVA 7.0 der Firma MESTRELAB RESEARCH.

10.2. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der erstellten Substanzen wurden im Mikroanalyselabor des Instituts für Anorganische Chemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN durchgeführt. Im Fall von hydrolyseempfindlichen Stufen wurden diese bereits in der Glovebox abgewogen und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Die Verbrennungsanalysen von C, H und N wurden auf einem VARIO EL ELEMENTARANALYSATOR der Firma ELEMENTAR durchgeführt. Zur Bestimmung von Si bzw. P wurden die Proben zuerst sauer bzw. alkalisch aufgeschlossen und der Gehalt des jeweiligen Elements photometrisch an einem UV-160 UV-VIS Spektrometer der Firma SHIMADZU bestimmt.

10.3. Kristallstrukturanalyse

Die Daten der Verbindung **53-Hf** wurden von Eberhardt Herdtweck auf einem Röntgendiffraktometer, welches mit einem CCD-Detektor (APEX II, κ -CCD), einer rotierenden Anode (Bruker AXS, FR591) mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem Graphitmonochromator ausgestattet ist, unter Verwendung des Softwarepakets SMART aufgenommen.^[349] Die Messung wurde an einem Einkristall durchgeführt, der mit perfluoriertem Ether beschichtet und auf der Spitze einer Glasfaser befestigt wurde. Der Kristall wurde unter einem Strom von kaltem Stickstoff eingefroren. Ein Matrixscan wurde zur anfänglichen Ermittlung der Gitterkonstanten durchgeführt. Reflexionen wurden überlagert und um Lorenz- und Polarisierungseffekte, Scangeschwindigkeit und Hintergrundstrahlung unter Verwendung von SAINT 4.15 korrigiert.^[350] Absorptionskorrekturen, umfassend gerade und ungerade geordnete Kugelflächenfunktionen wurde mittels SADABS durchgeführt.^[350] Die Raumgruppenzuordnung wurde auf Grundlag der systematischen Abwesenheiten, *E*-Statistiken und der erfolgreichen Verfeinerung der Struktur durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst mit der Hilfe von sukzessiven Differenz-Fourier-Karten gelöst, und wurden gegen alle Daten mit Hilfe von WinGX^[351] basierend auf SIR-92 verfeinert.^[352] Wasserstoffatome wurden auf Idealpositionen festgelegt und mittels eines laufendes Modells mit einem isotropischen thermalen Parameter von 1.2 mal dem des gebundenen Kohlenstoffatoms (1.5-fach für Methyl-Wasserstoffatome) verfeinert. Falls nicht anders angegeben, sind Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropischen Verdrängungsparametern verfeinert. Full-matrix-least-squares-Verfeinerungen wurde durch die Minimierung von $\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ mittels des SHELXL-97^[353] Gewichtungsschemas durchgeführt. Neutrale Atomstreuungsfaktoren für alle Atome und anormale Dispersionskorrekturen für die Nicht-Wasserstoffatome wurden der *International Tables for Crystallography* entnommen.^[354] Bilder der Kristallstrukturen wurden mittels der Programme PLATON^[355]

und DIAMOND 3.0a^[356] erstellt. Die Kristallstrukturdaten der Verbindungen **53-Zr** und **56** wurden von Peter Reuter an einem Rigaku AFC 7S Einkristalldiffraktometer bei 193(2) K mittels MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator), 0.71073 Å ($\omega/2\theta$ scans) aufgenommen. Weitere Informationen zu den Kristallstrukturanalysen sind im kristallographischen Anhang zusammengefasst.

53-Hf: farbloses Fragment, C₂₄H₂₆Cl₂Hf, $M_r=563.84$; monoklin, Raumgruppe *P2/c* (Nr. 13), $a=9.9073(4)$, $b=6.6212(3)$, $c=16.4400(7)$ Å, $\beta=99.430(2)^\circ$, $V=1063.86(8)$ Å³, $Z=2$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$ Å, $\mu=5.160$ mm⁻¹, $\rho_{\text{calcd}}=1.760$ gcm⁻³, $T=123(1)$ K, $F(000)=552$, $\theta_{\text{max}}: 25.38^\circ$, $R1=0.0095$ (1940 beobachtete Daten), $wR2=0.0249$ (alle 1946 Daten), $GOF=1.133$, 125 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max/min}}=0.42/-0.31$ eÅ⁻³. CCDC-853224.

53-Zr: orangefarbene Nadeln, C₂₄H₂₆Cl₂Zr, $M_r=476.57$; monoklin, Raumgruppe *P2/c* (Nr. 13), $a=9.942(2)$, $b=6.618(8)$, $c=16.416(3)$ Å, $\beta=99.41(3)^\circ$, $V=1065.7(4)$ Å³, $Z=2$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$ Å, $\mu=0.773$ mm⁻¹, $\rho_{\text{calcd}}=1.485$ gcm⁻³, $T=190$ K, $F(000)=488$, $\theta_{\text{max}}: 51.9^\circ$, $R1=0.0298$ (1810 beobachtete Daten), $wR2=0.0783$ (all 1996 data), $GOF=1.057$, 125 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max/min}}=0.489/-0.561$ eÅ⁻³.

56: gelbe Nadeln, C₂₆H₃₀Cl₂Zr, $M_r=504.62$; monoklin, Raumgruppe *Pca2(1)* (Nr. 29), $a=16.1602$, $b=17.6352$, $c=18.6035$ Å, $V=5301.78$ Å³, $Z=2$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$ Å, $\mu=0.773$ mm⁻¹, $\rho_{\text{calcd}}=1.422$ gcm⁻³, $T=190$ K, $F(000)=2340$, $\theta_{\text{max}}: 52.1^\circ$, $R1=0.0581$ (3663 beobachtete Daten), $wR2=0.1872$ (alle 10191 Daten), $GOF=0.763$, 125 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max/min}}=1.75/-0.42$ eÅ⁻³. Der Kristall ist ein Zwillingskristall. Eine absolute Struktur konnte nicht zuverlässig bestimmt werden.

11. Charakterisierung der Polymere

11.1. Kernspinresonanzspektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Polymere wurden bei einer Temperatur von 373 K durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Brombenzol-*d*₅ verwendet. Die Bestimmung der chemischen Verschiebung δ erfolgte gegen das Restprotonensignal von Brombenzol-*d*₅.^[347] Der Comonomergehalt wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch mittels der von KAKUGO *et al.* beschriebenen Methode bestimmt.^[348]

11.2. Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Polymere wurde auf einer PL-GPC220 der Firma VARIAN durchgeführt. Dabei wurden POLEFINXL-10 μ m Säulen der Firma POLYMER STANDARD SERVICES verwendet. Die Auswertung des Signals des Differentialrefraktometers (RI-Signal) erfolgte relativ zu Polyethenstandards geringer Polydispersität, welche von den Firmen POLYMER STANDARD SERVICES und VARIAN bezogen wurden. Die Messungen wurden bei 160 °C mit einem Lösungsmittelfluss von 1 mL/min durchgeführt.

12. Polymerisationsexperimente mit Metallocenkatalysatoren

12.1. Polymerisationsapparatur

Alle Polymerisationen wurden in einem 1L-Büchi-Stahlautoklaven, welcher mit einem Blattrührer ausgestattet ist (Abbildung 114, 6) durchgeführt. Während der Polymerisation wurden die Monomergase Ethen (2.7) und Propen (2.6) (Abbildung 114, 1a, 1b) kontinuierlich in den Autoklaven eingeleitet (Semi-Batch-Reaktor). Zuvor wurden die Gase gereinigt und getrocknet (Abbildung 114, 2a, 2b; Entfernung von Sauerstoffspuren mittels dem BASF Katalysator R3-11, Entfernung von Wasserspuren mittels Molekularsieb (3-4 Å) bei 60 °C) Die Steuerung der zugefügten Gasmenge erfolgte mittels Durchflussregler (Abbildung 114, 3, 4, 7; BRONKHORST FLOW-METER F-201C). Der Polymerisationsdruck wurde während der Polymerisation durch einen Druckregler (Abbildung 114, 5; BRONKHORST P-602; \pm 50 mbar) konstant gehalten. Das Ethen/Propen-Verhältnis bei den Co- und Terpolymerisationsreaktionen wurde durch ein „master-slave“-System (Abbildung 114, 7; BRONKHORST E-7000; master: Propen 0-1000 mL/min; slave: Ethen 0-200 mL/min) gesteuert. Die Polymerisationsreaktionen wurden bei konstanter Temperatur, welche durch einen Prozessthermostaten (Abbildung 114, 8; HAAKE DYNAMAX bzw. JULABO ATS2) kontrolliert wurde, durchgeführt. Die Boratlösung zur Aktivierung des Katalysators wurde mittels einer Druckbürette in den Autoklaven zugegeben. Der Monomergasfluss, der Gasdruck im Reaktor sowie die Reaktortemperatur konnten während der Reaktion über ein Computerprogramm verfolgt werden (Abbildung 114, 10).

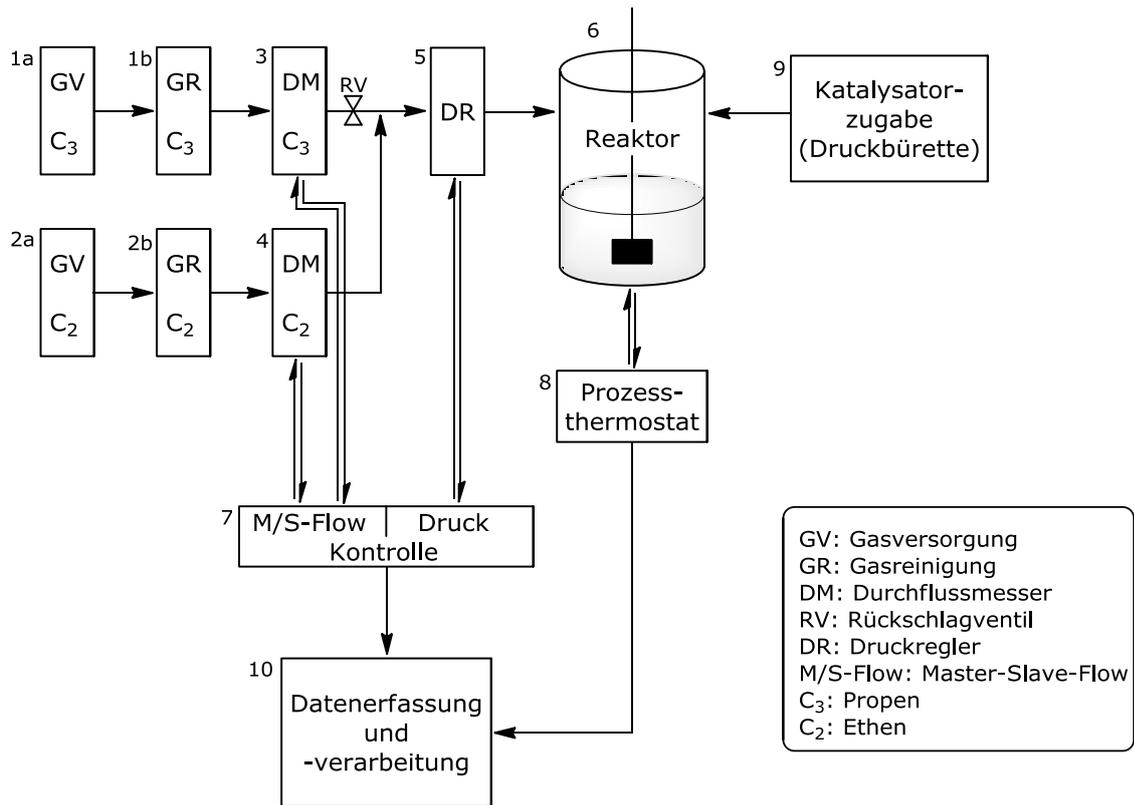


Abbildung 114. Vereinfachtes Blockschaltbild der Polymerisationsanlage.

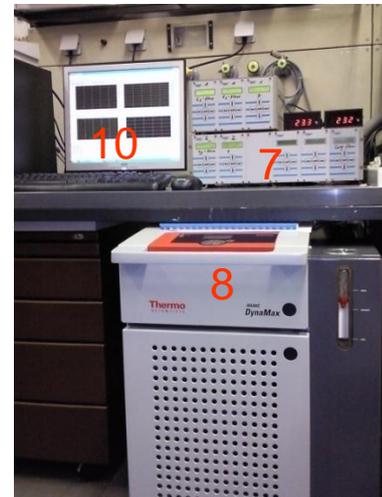
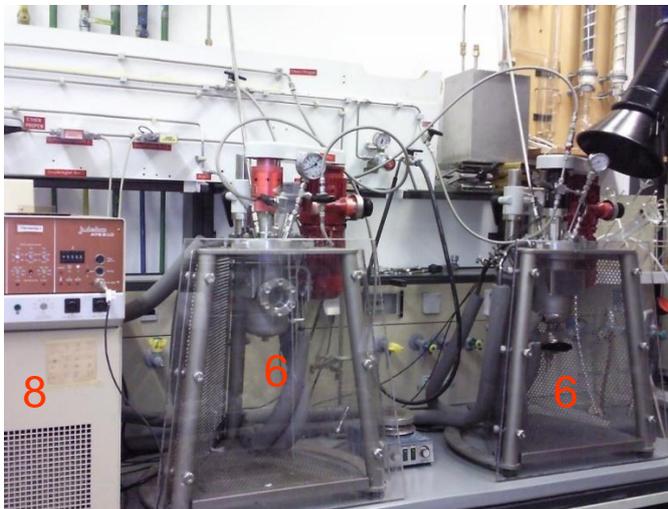


Abbildung 115. Fotos der wichtigsten Bauteile der Polymerisationsanlage.

12.2. Durchführung der Polymerisationen

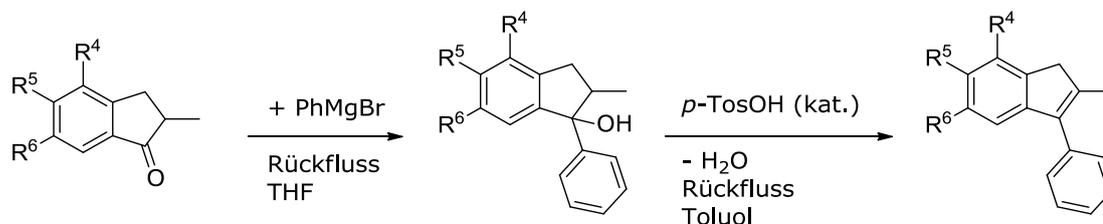
Zur Voraktivierung wurde der Katalysator in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde Triisobutylaluminium (TIBA) zugefügt, wobei das Verhältnis der Stoffmengen von Zirkonium bzw. Hafnium zu Aluminium 1:200 beträgt. Dadurch wurde die Dichloridspezies in die Diisobutylspezies umgewandelt, um später durch das Borat aktiviert werden zu können. Anschließend wurde die Lösung 1 h bei 60 °C gerührt.

Die Polymerisationen wurden in einem Gesamtvolumen von 300 mL Toluol durchgeführt. Der Autoklav wurde zunächst 300 mL Toluol und 2 mL TIBA befüllt und auf 90 °C erhitzt. Das Gemisch wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt und im Argongegenstrom entleert. Anschließend wurde der Autoklav erneut im Argongegenstrom mit 280 mL Toluol befüllt. Zum Entfernen von Restwasser und anderen Verunreinigungen im Lösungsmittel wurden 0.5 mL TIBA zugegeben. Nach kurzem Rühren der Mischung wurde die Katalysatorlösung in den Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wurde auf die Polymerisationstemperatur erwärmt. Anschließend wurde Ethen bzw. Propen bis zum gewünschten Polymerisationsdruck aufgespresst. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der entsprechenden Menge Boratlösung (B:Zr bzw. Hf 5:1, gelöst in 10 mL Toluol) gestartet, nachdem der Aufpressvorgang beendet und die Polymerisationstemperatur erreicht war. Der Verlauf der Polymerisation wurde online über den Gasfluss der Monomere kontrolliert. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Schließen des Gaseinlassventils und Zugabe von einigen mL Methanol mittels einer Druckbürette. Durch vorsichtiges Öffnen des Reaktors wurde der Druck langsam abgebaut. Das erhaltene Polymer wurde durch Einleiten der Reaktionsmischung in angesäuertes Methanol ausgefällt, anschließend abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C mehrere Stunden getrocknet.

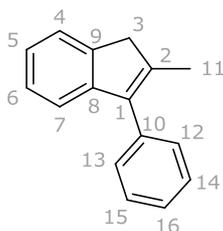
13. Experimentalteil Metallocene

13.1. Ligandensynthese

13.1.1. Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der GRIGNARD-Reaktionen der Indanone



Magnesium wurde zusammen mit einigen Körnern Iod in einen Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, gegeben. Der Kolben wurde mit der Heatgun erhitzt, sodass sichtbare Ioddämpfe entstehen. Das Gemisch wurde in THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde langsam eine Lösung von Brombenzol in THF getropft, sodass das Gemisch sich deutlich erwärmte und leicht zu sieden begann. Die gesamte Zugabedauer betrug etwa 30 min. Man erhielt ein gräuliches Gemisch. Das Gemisch wurde anschließend 2 h am Rückfluss gekocht. Zu dem erhaltenen Gemisch wurde über ca. 30 min eine Lösung des substituierten Indanons in 15 mL THF getropft. Man erhielt eine klare, orange-braune Lösung. Eine Wärmeentwicklung war feststellbar. Die Lösung wurde 18 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 75 mL Ammoniumchloridlösung erhielt man eine gelbe Lösung. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 2x50 mL THF extrahiert. Die organische Phase wurde mit 3x50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels ergab ein viskoses gelbes Öl, welches in 100 mL Toluol gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurden 1.5 g *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und das Gemisch am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Schon nach kurzer Wärmezufuhr verfärbte sich die Lösung intensiv rot. Die Zugabe von 50 mL einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung führte zu einer Braunfärbung des Gemischs. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Toluol extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels lieferte ein braunes Öl. Das Wasche mit wenig Pentan ergab einen hellgelben Feststoff. Dieser wurde abfiltriert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Im Fall von 2-Methyl-1-phenyl-1-H-benzo[*b*]indeno[4,5-*d*]thiophene wurde an Stelle von Cyclohexan Toluol zur Kristallisation genutzt.

13.1.1.1. Darstellung von 2-Methyl-1-phenyl-inden (34)

	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Mg	24.31	36.5	0.89
PhBr	157.02	33.5	5.26
2-Methylindan-1-on	146.19	30.45	4.45

LM: 40 mL THF

Beschreibung: gelber Feststoff

Ausbeute: 4.39 g (69 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.37 – 7.01 (m, 9 H, H⁴ – H⁷, H¹² – H¹⁶), 3.33 (s, 2 H, H³), 2.03 (s, 3 H, H¹¹).

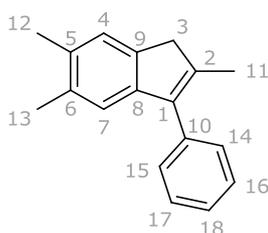
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 146.3 (C⁸), 142.3 (C⁹), 140.5 (C¹⁰), 138.6 (C²), 135.4 (C¹), 129.1 (C¹², C¹³), 128.4 (C¹⁴, C¹⁵), 126.9 (C¹⁶), 126.1 (C⁶), 123.9 (C⁴), 123.3 (C⁵), 119.2 (C⁷), 43.0 (C³), 14.8 (C¹¹).

EI/MS: (m/z (%)) = 206.1 (Molekülpeak), 191.1 (Lig-CH₃), 165.0 (Diphenylmethan).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 93.16, H 6.84; Gefunden: C 92.02, H 6.90.

T_m = 53 °C

13.1.1.2. Darstellung von 1-Phenyl-2,4,5-trimethylinden (35)



Edukte	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Mg	24.31	180.0	4.37
PhBr	157.02	165.0	25.9
2,5,6-Trimethylindan-1-on	174.23	150.0	26.13

LM: 150 mL THF

Beschreibung: gelber Feststoff

Ausbeute: 24.58 g (78 %)

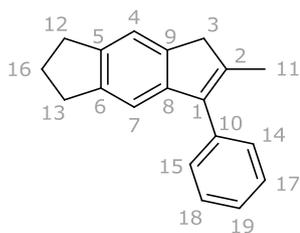
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ 7.59 – 7.41 (m, 5 H, H¹⁴ – H¹⁸) 7.31 (s, 1 H, H⁴), 7.11 (s, 1 H, H⁷), 3.47 (s, 2 H, H³), 2.39 (s, 3 H, H¹³), 2.35 (s, 3 H, H¹²), 2.21 (s, 3 H, H¹¹).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 293 K): δ 144.2 (C⁹), 140.0 (C⁸), 139.5 (C²), 138.3 (C¹⁰), 135.8 (C⁵), 134.1 (C¹), 132.0 (C⁶), 129.1 (C¹⁴, C¹⁵), 128.3 (C¹⁶, C¹⁷), 126.8 (C¹⁸), 124.8 (C⁴), 120.4 (C⁷), 42.7 (C³), 20.0 (C¹³), 19.8 (C¹²), 14.8 (C¹¹).

EI/MS (m/z (%)) = 234.1 (100) [Molekül], 219.1 (71) [Molekül – CH₃], 204.1 (20) [Molekül – 2 x CH₃], 189.1 (3) [Molekül – 3 x CH₃], 89.0 (5) [Toluol].

Elementaranalyse (%): Berechnet C 92.26, H 7.74; Gefunden: C 92.46, H 7.76.

T_m: 113.2 – 113.7 °C

13.1.1.3. Darstellung von 5,6-Cyclopenta-2-methyl-1-phenylinden (36)

	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Magnesium	24.31	180.0	4.37
Phenylbromid	157.02	165.0	25.9
5,6-Cyclopenta-2-methylindan-1-on	186.25	150.0	27.9

LM: 150 mL THF

Beschreibung: gelber Feststoff

Ausbeute: 21.05 g (57 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.66 - 7.39 (m, 7 H, H⁴, H⁷, H¹⁴ - H¹⁹), 3.57 (s, 2 H, H³), 3.10 (t, 2 H, J = 7.28 Hz, H¹²), 3.04 (t, 2 H, J = 7.29 Hz, H¹³), 2.29 (s, 3 H, H¹¹), 2.25 (p, 2 H, J = 7.2 Hz, H¹⁶).

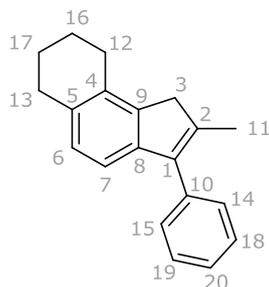
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 144.82 (C⁹), 142.0 (C⁸), 140.7 (C⁵), 140.0 (C²), 139.5 (C¹⁰), 138.5 (C⁶), 135.8 (C¹), 129.1 (C¹⁴, C¹⁵), 128.2 (C¹⁷, C¹⁸), 126.8 (C¹⁹), 119.5 (C⁴), 115.1 (C⁷), 42.5 (C³), 32.7 (C¹⁶), 26.9 (C¹³), 25.9 (C¹²), 14.8 (C¹¹).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 92.64, H 7.36; Gefunden: C 92.40, H 6.90.

EI/MS (m/z (%)) = 246.2 (100, Molekülpeak), 231.1 (25, Molekül - CH₃).

T_m = 84 °C

13.1.1.4. Darstellung von 2-Methyl-1-phenyl-tetrahydrobenz[e]inden (37)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Magnesium	24.31	36.0	0.88
Phenylbromid	157.02	33.0	5.82
2-Methyl-tetrahydrobenz[e]indan-1-on	200.28	29.96	6.0

LM: 100 mL THF

Beschreibung: orangegelber Feststoff

Ausbeute: 4.83 g (62 %)

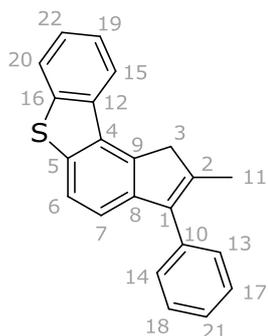
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.50-7.33 (m, 5 H, H¹⁴, H¹⁵, H¹⁸, H¹⁹, H²⁰), 7.05 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, H⁶), 7.00 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, H⁷), 3.30 (s, 2 H, H³), 2.89 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, H¹³), 2.79 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, H¹²), 2.16 (s, 3 H, H¹¹), 1.94-1.81 (m, 4 H, H¹⁶, H¹⁷).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 142.1 (C⁸), 140.9 (C²), 140.1 (C⁹), 139.0 (C¹⁰), 135.3 (C⁵), 134.4 (C⁴), 133.3 (C¹⁰), 130.8 (C¹⁴, C¹⁵), 129.7 (C¹⁸, C¹⁹), 129.0 (C²⁰), 121.9 (C⁶), 121.5 (C⁷), 43.2 (C³), 30.2 (C¹³), 25.3 (C¹²), 23.4 (C¹⁶), 23.4 (C¹⁷), 15.3 (C¹¹).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 92.26, H 7.74; Gefunden: C 92.37, H 7.60.

EI/MS: (m/z (%)) = 260.16 (100.0%, Molekül)

13.1.1.5. Darstellung von 2-Methyl-1-phenyl-benzo[*b*]indeno[4,5-*d*]thiophen (38)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Mg	24.31	162.8	3.96
PhBr	157.02	148.61	23.3
Thioindanon	251.32	135.4	34.03

LM: 100 mL THF

Beschreibung: orangefarbener Feststoff

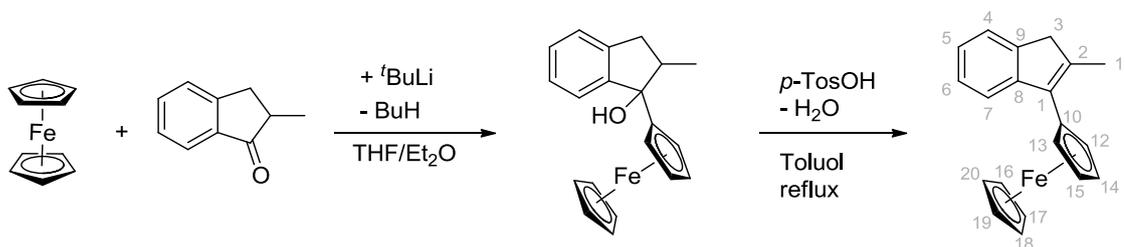
Ausbeute: 20.89 g (48 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 8.28-8.25 (m, 1 H, H¹⁵), 7.93-7.90 (m, 1 H, H²⁰), 7.76 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H⁶), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H⁷), 7.57-7.47 (m, 6 H, H¹³, H¹⁴, H¹⁷, H¹⁸, H¹⁹, H²²), 7.44-7.29 (m, 1 H, H²¹), 3.96 (s, 2 H, H³), 2.29 (s, 3 H, H¹¹).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 143.7 (C⁸), 140.1 (C⁹), 138.9 (C²), 138.5 (C¹⁰), 136.9 (C⁵), 135.7 (C¹⁶), 135.6 (C⁴), 135.4 (C¹²), 131.4 (C¹), 129.2 (C¹³, C¹⁴), 128.5 (C¹⁷, C¹⁸), 127.1 (C²¹), 126.1 (C⁶), 124.3 (C⁷), 123.8 (C²²), 122.8 (C²⁰), 120.5 (C¹⁹), 118.6 (C¹⁵), 45.1 (C³), 14.8 (C¹¹).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 84.57, H 5.16, S 10.26; Gefunden: C 82.69, H 5.12, S 10.11.

T_m = 129 °C

13.1.1.6. Darstellung von 1-Ferrocenyl-2-methylinden (39)


Ferrocen (8.4 g; 45 mmol) wurde in trockenem THF (100 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wurde langsam $t\text{BuLi}$ (26.5 mL; 1.7 M in Hexan; 45 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 1.5 Stunden gerührt, danach wurde erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von 2-Methylindan-1-on (6.6 g, 45 mmol) in THF (50 mL) zugegeben. Die Lösung wurde zunächst 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde sie auf RT erwärmt und weitere 2 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Die daraus resultierende Lösung wurde mit 3x90 mL 5%iger, wässriger Salzsäure und 2x90 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit dem Laufmittel Hexan aufgereinigt.

Beschreibung: orangegelber Feststoff

Ausbeute: 1.87 g (13 %)

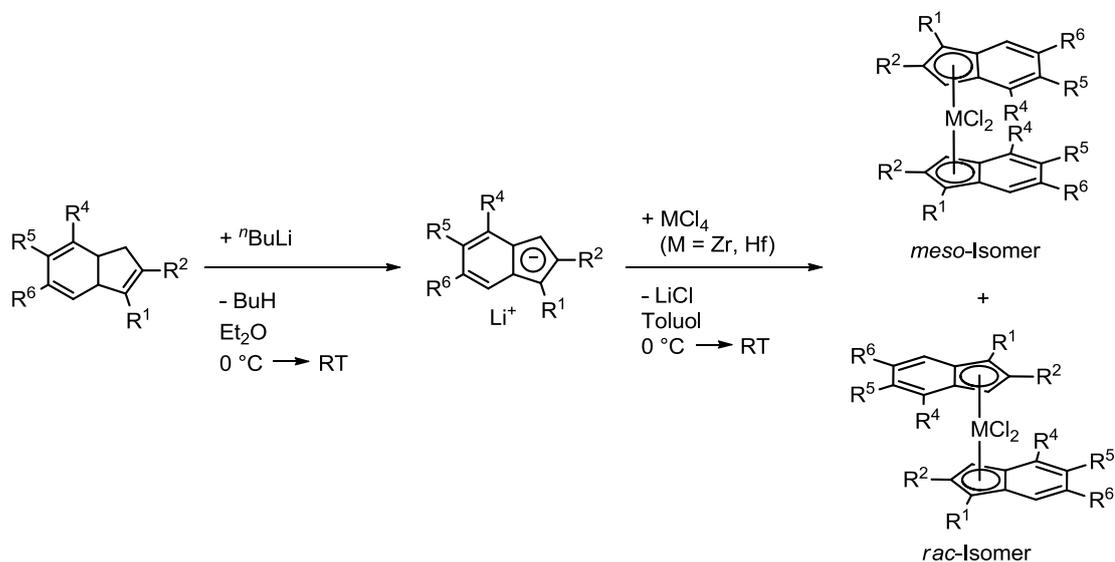
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7,91 (d, $J = 7,7\text{ Hz}$, 1 H, H^7), 7,39 (d, $J = 7,3\text{ Hz}$, 1H, H^4), 7,33 (t, $J = 7,6\text{ Hz}$, 1 H, H^6), 7,15 (t, $J = 6,9\text{ Hz}$, 1 H, H^5), 4,56 (s, 2 H, H^{12} , H^{13}), 4,34 (s, 2 H, H^{13} , H^{15}), 4,15 (s, 5 H, H^{16} , H^{17} , H^{18} , H^{19} , H^{20}), 3,34 (s, 2 H, H^3), 2,20 (s, 3 H, H^{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 144.5 (C^9), 142.6 (C^8), 134.8 (C^1), 131.9 (C^2), 123.6 (C^6), 123.0 (C^4), 122.9 (C^5), 122.5 (C^7), 69.0 ($\text{C}^{16} - \text{C}^{20}$), 68.2 (C^{14} , C^{15}), 67.8 (C^{12} , C^{13}), 65.0 (C^{10}), 43.7 (C^3), 15.9 (C^{11}).

Elementaranalyse (%): berechnet: C 76.45, H 5.77; gemessen: C 76.17, H 5.85. Der Eisengehalt wurde nicht bestimmt.

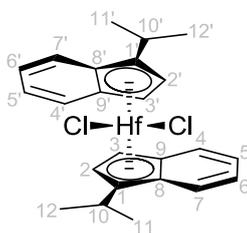
13.2. Komplexsynthese

13.2.1. Generelle Synthesevorschrift



Das jeweilige Indenderivat wurde in getrocknetem Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde $^n\text{BuLi}$ zugegeben und anschließend ca. eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit zwei mal 20 mL Pentan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde in Toluol suspendiert. Zirkoniumtetrachlorid bzw. Hafniumtetrachlorid wurde in der Glovebox abgewogen und bei 0 °C zur Suspension des lithiierten Liganden gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann über einen WHATMAN-Glasfaserfilter gefiltert, um das entstandene LiCl abzutrennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 2x20 mL Pentan gewaschen und die Lösungsmittelreste erneut entfernt. Das Produkt war das Gemisch zweier Isomere, welche durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol bzw. wiederholtem Waschen mit Toluol voneinander getrennt wurden.

13.2.2. Darstellung von *Bis(1-isopropyl-1-η⁵-indenyl)hafniumdichlorid (53-Hf)*



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
1-isopropylinden	158.24	31.6		5
ⁿ BuLi		37.9	16.1	
HfCl ₄	320.30	15.8		5.06

LM: 50 mL Et₂O, 60 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: hellgelber Feststoff

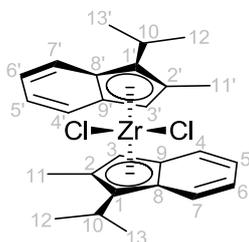
Ausbeute: 2.05 g (23 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.63 (dt, J = 8.6 Hz, 2 H, H⁴, H^{4'}), 7.50 (d, 2 H, J = 8.6 Hz, H⁷, H^{7'}); 7.33 (ddd, J = 8.6 Hz, 6.6 Hz, 1.1 Hz, 2 H, H⁵, H^{5'}); 7.16 (ddd, J = 8.6 Hz, 6.6 Hz, 1.1 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}); 5.83 (s, br., 4 H, H², H^{2'}, H³, H^{3'}); 3.52 (sept., J = 6.8 Hz, 2 H, H¹⁰, H^{10'}); 1.19 (d, J = 6.7 Hz, 6 H, H¹¹, H^{11'}); 1.11 (d, J = 7.0 Hz, 6 H, H¹², H^{12'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 129.8 (C⁹, C^{9'}); 127.9 (C⁸, C^{8'}); 126.9 (C⁴, C^{4'}); 125.6 (C⁷, C^{7'}); 124.9 (C⁵, C^{5'}); 124.4 (C⁶, C^{6'}); 122.6 (C³, C^{3'}); 117.3 (C², C^{2'}); 93.3 (C¹, C^{1'}); 27.0 (C¹⁰, C^{10'}); 24.6 (C¹¹, C^{11'}); 20.0 (C¹², C^{12'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 51.12; H 4.65; Cl 12.58; Hf 31.66; Gefunden: C 52.04, H 4.32, Cl 12.61.

13.2.3. Darstellung von *rac*-Bis(1-isopropyl-2-methyl- η^5 -indenyl)-zirkoniumdichlorid (54)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]	V [mL]
2-Methyl-1-isopropylinden	172.27	56.89	9.80	
ⁿ BuLi (2.5 M)		56.89		22.8
ZrCl ₄	233.04	28.45	6.63	

LM: 100 mL Et₂O, 150 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangefarbene nadelförmige Kristalle

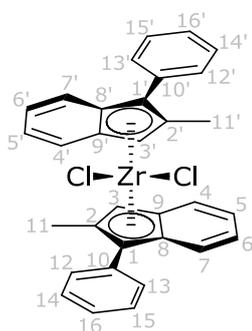
Ausbeute: 5.17 g (36 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.75 – 7.67 (m, 4 H, H⁵, H⁶, H^{5'}, H^{6'}); 7.25 – 7.18 (m, 4 H, H⁴, H⁷, H^{4'}, H^{7'}); 5.91 (s, 2 H, H³, H^{3'}); 3.25 (qq, J = 7.0 Hz, 7.0 Hz, 2H, H⁸, H^{8'}); 1.76 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}); 1.48 (d, J = 7.0 Hz, 6 H, H¹⁰, H^{10'}); 1.23 (d, J = 7.0 Hz, 6 H, H⁹, H^{9'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 135.3 (C¹, C^{1'}), 133.8 (C⁵, C^{5'}), 132.4 (C⁶, C^{6'}), 129.6 (C², C^{2'}), 123.1 (C⁴, C^{4'}), 122.1 (C⁹, C^{9'}), 121.9 (C⁷, C^{7'}), 119.3 (C⁸, C^{8'}), 98.4 (C³, C^{3'}), 27.0 (C¹⁰, C^{10'}); 24.7 (C¹¹, C^{11'}), 21.4 (C¹², C^{12'}), 15.3 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 61.88; H 5.99; Cl 14.05; Zr 18.08; Gefunden: C 61.27, H 6.12, Cl 13.68.

13.2.4. Darstellung von *rac*-Bis(1-phenyl-2-methyl- η^5 -indenyl)-zirkoniumdichlorid (57)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	m [g]	V [mL]
2-Methyl-1-phenylinden	206.28	9.7	2.0	
ⁿ BuLi (1.1 eq, 2.3 M)		10.7		4.6
ZrCl ₄	233.04	4.85	1.13	

LM: 20 mL Et₂O, 30 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangefarbener Feststoff

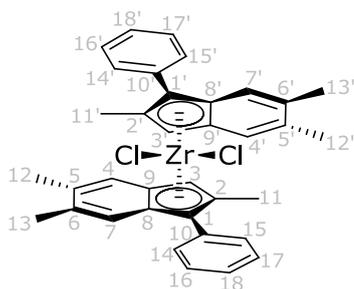
Ausbeute: 0.75 g (27 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.87 (dt, J = 8.3 Hz, J = 1.1 Hz, 2 H, H⁴, H^{4'}), 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H⁷, H^{7'}), 7.56 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, H⁵, H^{5'}), 7.53 (t, J = 1.2 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}), 7.44 – 7.26 (m, 10 H, H¹² – H¹⁶, H^{12'} – H^{16'}), 5.94 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 1.88 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 145.4 (C⁸, C^{8'}), 142.7 (C⁹, C^{9'}), 141.0 (C¹⁰, C^{10'}), 138.5 (C², C^{2'}), 135.4 (C¹, C^{1'}), 129.7 (C¹², C^{12'}, C¹³, C^{13'}), 128.4 (C¹⁴, C^{14'}, C¹⁵, C^{15'}), 127.1 (C¹⁶, C^{16'}), 126.1 (C⁶, C^{6'}), 123.9 (C⁴, C^{4'}), 123.3 (C⁵, C^{5'}), 122.0 (C³, C^{3'}), 120.2 (C⁷, C^{7'}), 17.3 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 67.11, H 4.58, Cl 12.38, Zr 15.93; Gefunden: C 66.82, H 5.01, Cl 12.02.

13.2.5. Darstellung von *rac*-Bis(1-phenyl-2,5,6-trimethyl-1- η^5 -indenyl)-zirkoniumdichlorid (58)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
1-Phenyl-2,5,6-trimethylinden	234.14	13.45		3.15
ⁿ BuLi (2.5 M)		14.80	5.92	
ZrCl ₄	233.04	6.73		1.57

LM: 30 mL Et₂O, 50 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangefarbene nadelförmige Kristalle

Ausbeute: 1.77 g (42 %)

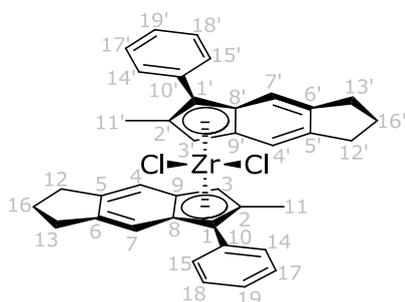
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.66 – 7.64 (m, 4 H, H⁴, H^{4'}, H⁷, H^{7'}), 7.52-7.46 (m, 8 H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵, H^{15'}, H¹⁶, H^{16'}, H¹⁷, H^{17'}), 7.40-7.34 (m, 2 H, H¹⁸, H^{18'}), 6.10 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 2.50 (s, 6 H, H¹³, H^{13'}), 2.43 (s, 6 H, H¹², H^{12'}), 1.98 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 136.3 (C¹⁰, C^{10'}), 135.3 (C¹, C^{1'}), 133.8 (C⁵, C^{5'}), 132.4 (C⁶, C^{6'}), 130.7 (C¹⁴, C^{14'}, C¹⁵, C^{15'}), 129.6 (C², C^{2'}), 128.0 (C¹⁶, C^{16'}, C¹⁷, C^{17'}), 126.8 (C¹⁸, C^{18'}), 123.1 (C⁴, C^{4'}), 122.1 (C⁹, C^{9'}), 121.9 (C⁷, C^{7'}), 119.3 (C⁸, C^{8'}), 98.4 (C³, C^{3'}), 20.6 (C¹³, C^{13'}), 20.5 (C¹², C^{12'}), 15.3 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse: Berechnet C 68.77 %, H 5.45 %, Cl 11.28 %, Zr 14.51 %; Gefunden: C: 68.55 %, H: 5.67 %, Cl: 11.46 %.

T_m = 177 °C

13.2.6. Darstellung von *rac*-Bis(5,6-cyclopenta-2-methyl-1-phenyl-1- η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid (59)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
5,6-Cyclopenta-2-methyl-1-phenylinden	246.35	31.7		7.81
ⁿ BuLi (2.5 M)		31.7	12.7	
ZrCl ₄	233.04	15.85		3.69

LM: 30 ml Et₂O, 50 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangefarbener Feststoff

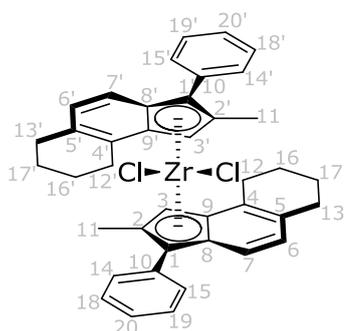
Ausbeute: 2.69 g (26 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.54 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵, H^{15'}), 7.47 (d, J = 11.1 Hz, 4 H, H¹⁷, H^{17'}, H¹⁸, H^{18'}), 7.38 (t, J = 8.7 Hz, 4 H, H⁴, H^{4'}, H⁷, H^{7'}), 7.25 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, H¹⁹, H^{19'}), 6.11 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 3.02 – 2.90 (m, 8 H, H¹², H^{12'}, H¹³, H^{13'}), 2.08 – 2.02 (m, 4 H, H¹⁶, H^{16'}), 1.87 (s, 3 H, H¹¹, H^{11'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 142.8 (C⁹, C^{9'}), 142.5 (C⁸, C^{8'}), 141.6 (C⁵, C^{5'}), 140.6 (C², C^{2'}), 139.2 (C¹⁰, C^{10'}), 138.7 (C⁶, C^{6'}), 136.3 (C¹, C^{1'}), 131.1 (C¹⁴, C^{14'}, C¹⁵, C^{15'}), 129.2 (C¹⁷, C^{17'}, C¹⁸, C^{18'}), 125.9 (C¹⁹, C^{19'}), 120.9 (C³, C^{3'}), 118.0 (C⁴, C^{4'}), 117.9 (C⁷, C^{7'}), 30.7 (C¹⁶, C^{16'}), 25.1 (C¹³, C^{13'}), 24.9 (C¹², C^{12'}), 17.8 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 69.91, H 5.25, Cl 10.86, Zr 13.97; Gefunden: C 71.23, H 5.78, Cl 9.94.

13.2.7. Darstellung von *rac*-Bis(2-methyl-1-phenyl-tetrahydrobenz[e]-indenyl)zirkoniumdichlorid (60)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
2-Methyl-1-phenyl-tetrahydrobenz[e]inden	246.35	8.65		2.13
ⁿ BuLi (2.5 M)		8.65	3.5	
ZrCl ₄	233.04	4.33		1.01

LM: 20 mL Et₂O, 30 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangegelber Feststoff

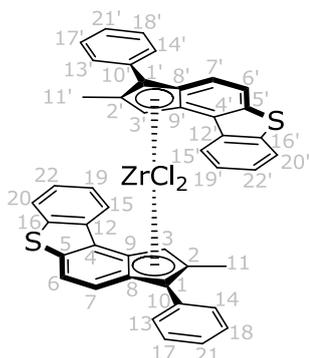
Ausbeute: 1.15 g (39 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.66 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}), 7.51-7.41 (m, 8 H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵, H^{15'}, H¹⁸, H^{18'}, H¹⁹, H^{19'}), 7.35-7.30 (m, 2 H, H²⁰, H^{20'}), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, H⁷, H^{7'}), 5.88 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 2.72 (m, 4 H, H¹², H^{12'}, H¹³, H^{13'}), 2.00 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}), 1.95-1.86 (m, 8 H, H¹⁶, H^{16'}, H¹⁷, H^{17'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 141.2 (C⁸, C^{8'}), 140.6 (C², C^{2'}), 140.1 (C⁹, C^{9'}), 139.4 (C¹⁰, C^{10'}), 135.2 (C⁵, C^{5'}), 134.5 (C⁴, C^{4'}), 132.9 (C¹⁰, C^{10'}), 130.8 (C¹⁴, C^{14'}, C¹⁵, C^{15'}), 129.0 (C²⁰), 128.9 (C¹⁸, C^{18'}, C¹⁹, C^{19'}), 122.0 (C³), 121.9 (C⁶, C^{6'}), 121.9 (C⁷, C^{7'}), 29.7 (C¹³, C^{13'}), 26.3 (C¹², C^{12'}), 23.4 (C¹⁶, C^{16'}, C¹⁷, C^{17'}), 16.9 (C¹¹).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 70.56, H 5.63, Cl 10.41, Zr 13.40; Gefunden: C 69.84, H 5.33, Cl 11.07.

13.2.8. Darstellung von *rac*-Bis(2-methyl-1-phenyl-benzo[*b*]indeno[4,5-*d*]thiophen-3-yl)zirkoniumdichlorid (61)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
2-Methyl-1-phenyl-benzo[<i>b</i>]indeno[4,5- <i>d</i>]-thiophen	298.40	3.85		1.15
ⁿ BuLi (2.5 M)		3.85	1.54	
ZrCl ₄	233.04	1.93		0.45

LM: 20 mL Et₂O, 30 mL Toluol

Kristallisation: aus Toluol

Beschreibung: orangegelber Feststoff

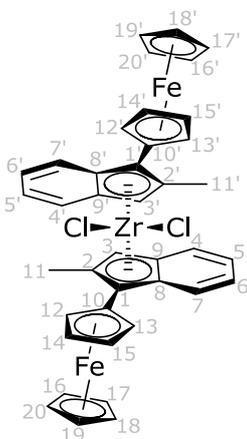
Ausbeute: 0.47 g (31 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 8.06-8.03 (m, 2 H, H¹⁵, H^{15'}), 7.96-7.93 (m, 2 H, H²⁰, H^{20'}), 7.82 (d, J = 9.1 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}), 7.75 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, H⁷, H^{7'}), 7.54-7.47 (m, 4 H, H¹⁹, H^{19'}, H²², H^{22'}), 7.31-7.18 (m, 10 H, H¹³, H^{13'}, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁷, H^{17'}, H¹⁸, H^{18'}, H²¹, H^{21'}), 6.59 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 2.25 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 139.9 (C⁸, C^{8'}), 138.1 (C⁹, C^{9'}), 135.6 (C², C^{2'}), 132.9 (C¹⁰, C^{10'}), 130.5 (C⁵, C^{5'}, C¹⁶, C^{16'}), 129.2 (C⁴, C^{4'}, C¹², C^{12'}), 128.4 (C¹, C^{1'}), 128.4 (C¹³, C^{13'}, C¹⁴, C^{14'}), 128.1 (C¹⁷, C^{17'}, C¹⁸, C^{18'}), 127.4 (C²¹, C^{21'}), 125.8 (C⁶, C^{6'}), 125.5 (C⁷, C^{7'}), 124.6 (C²², C^{22'}), 124.0 (C²⁰, C^{20'}), 123.8 (C¹⁹, C^{19'}), 123.0 (C¹⁵, C^{15'}), 121.8 (C³, C^{3'}), 16.4 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 67.32, H 3.85, Cl 9.03, S 8.17, Zr 11.62;
Gefunden: C 66.85, H 3.97, Cl 8.73, S 8.65.

13.2.9. Darstellung von *rac*-Bis(1-ferrocenyl-2-methyl-1- η^5 -indenyl)-zirkoniumdichlorid (62)



	M_w	n	V	m
	[g/mol]	[mmol]	[mL]	[g]
1-Ferrocenyl-2-methylinden	314.20	5.57		1.75
ⁿ BuLi (2,5 M in Pentan)		6.68	2.67	
ZrCl ₄	233.04	2.79		0.65

LM: 30 mL Et₂O, 50 mL Toluol

Kristallisation: Durch mehrfaches Waschen mit Toluol wurde das *meso*-Isomer entfernt. Das *rac*-Isomer ist sehr schlecht in Toluol löslich.

Beschreibung: weinroter Feststoff

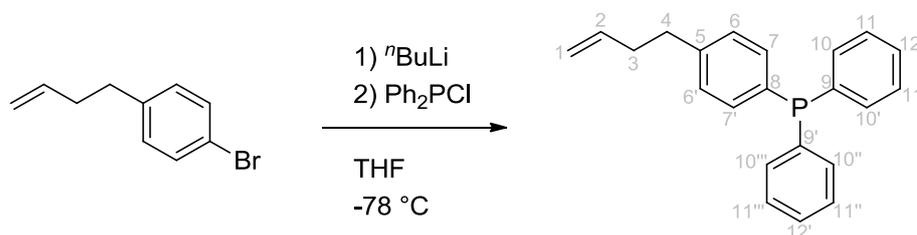
Ausbeute: 0.92 g (42 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 8.21 (t, J = 9.4 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}), 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H⁷, H^{7'}), 7.31 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H⁴, H^{4'}), 6.92 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, H⁵, H^{5'}), 5.94 (s, 2 H, H³, H^{3'}), 4.78 (s, 2 H, H¹³, H^{13'}), 4.42 (s, 2 H, H¹², H^{12'}), 4.23 (s, 4 H, H¹⁴, H^{14'}, H¹⁵, H^{15'}), 4.00 (s, 10 H, H¹⁶, H^{16'}, H¹⁷, H^{17'}, H¹⁸, H^{18'}, H¹⁹, H^{19'}, H²⁰, H^{20'}), 1.89 (s, 6 H, H¹¹, H^{11'}).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 143.0 (C⁹, C^{9'}), 142.1 (C⁸, C^{8'}), 134.7 (C¹, C^{1'}), 132.1 (C², C^{2'}), 124.2 (C⁶, C^{6'}), 123.2 (C⁴, C^{4'}), 123.0 (C⁵, C^{5'}), 122.6 (C⁷, C^{7'}), 118.7 (C³, C^{3'}), 69.0 (C¹⁶ - C²⁰, C^{16'} - C^{20'}), 68.1 (C¹⁴, C^{14'}, C¹⁵, C^{15'}), 68.0 (C¹², C^{12'}, C¹³, C^{13'}), 66.3 (C¹⁰, C^{10'}), 14.3 (C¹¹, C^{11'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 60.93, H 4.35, Cl 8.99, Fe 14.16, Zr 11.57; Gefunden: C 61.45, H 5.97, Cl 9.34.

13.2.10. Synthese von [4-(But-3-en-1-yl)phenyl]diphenylphosphan (63)



2 g 4-(4-Bromphenyl)-1-buten^[345] (9.47 mmol) wurden in 25 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Zugabe von 3.79 mL $n\text{-BuLi}$ (9.47 mmol, 2.5 M in Hexan) resultierte in einer hellgelben Lösung, welche 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurde. Anschließend wurden 2.09 g Chlorodiphenylphosphan Ph_2PCl (9.47 mmol) zugegeben. Während der Zugabe änderte sich die Farbe der Lösung zunächst zu Orange, wurde anschließend jedoch wieder gelb. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Man erhielt eine hellgelbe, beinahe farblose Lösung. Das Lösungsmittel wurde entfernt und durch 10 mL entgastes Wasser ersetzt. Unter leichter Wärmeentwicklung bildete sich ein weißer Feststoff. Nach etwa 15 min wurden 20 mL entgaster Diethylether zugegeben. Die entstehenden Phasen wurden unter Luftausschluss getrennt und die wässrige Phase wurde mit 2x10 mL Et_2O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Trocknungsmittel abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde destillativ abgetrennt. Vakuumdestillation des Rückstands bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 4×10^{-4} mbar lieferte ein farbloses Öl. Im Vorlagekolben hatte sich wenig Polymer gebildet.

Beschreibung: farbloses Öl

Ausbeute: 1.89 g (63 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.37 - 7.18 (m, 14 H, H^6 - $\text{H}^{12'}$), 5.95 - 5.81 (m, 1 H, H^2), 5.10 - 4.97 (m, 2 H, H^1), 2.73 (t, $J = 7.36$ Hz, 2 H, H^4), 2.39 (q, $J = 6.52$ Hz, 2 H, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 143.5 (C^5), 138.6 (C^2), 138.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 138.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 134.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 134.0 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.0 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 115.3 (C^1), 35.9 (C^4), 35.6 (C^3).

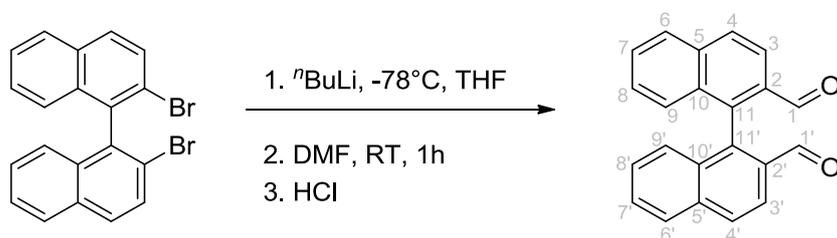
Elementaranalyse (%): Berechnet: C 83.52, H 6.69, P 9.79; Gefunden: C 85.04, H 6.12, P 9.35.

13.2.11. Versuch zur Copolymerisation von Ethen mit [4-(But-3-en-1-yl)phenyl]diphenylphosphan

Die Copolymerisationsexperimente wurden analog zu den Polymerisationen in der zuvor beschriebenen Polymerisationsanlage (Kapitel 12) durchgeführt. Als Katalysator wurden 10 mmol (1-Ph-2,5,6-Me-Ind)₂ZrCl₂ **58** verwendet, die in 10 mL Toluol gelöst und mit 200 eq. TIBA bei 60 °C eine Stunde lang voraktiviert wurden. Das Phosphan (1.13 g, gelöst in 10 mL Toluol) wurde zusammen mit Borat (46.1 mg, 50 µmol, gelöst in 10 mL Toluol) in m Reaktor vorgelegt. Die Reaktionsbedingungen wurden auf eine Temperatur von 30 °C und einem Ethendruck von 5 bar eingestellt. Die Reaktion wurde durch das Einspritzen des Katalysators mittels einer Druckbürette gestartet. Es war kein Ethenverbrauch messbar. Nach Beendigung der Reaktion konnte 0.5 g Polymer gefällt werden. Dieses hatte ein Molekulargewicht $M_w = 400,000$ g/mol und einen PDI von 1.41. Der Phosphorgehalt lag unterhalb der Nachweisgrenze der Elementaranalyse.

13.3. Polycyclische Kohlenwasserstoffe

13.3.1. Synthese von 2,2'-Diformyl-1,1'-binaphthalen (85)



Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.^[232] 2,2'-Dibromo-1,1'-binaphthalen (1 g, 2.31 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden 6.88 mL ⁿBuLi (1.6 M Lösung in Hexan, 11 mmol) getropft. Das Gemisch wurde 5 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 1.18 mL Dimethylformamid (DMF, 14.78 mmol) hinzugefügt und das Gemisch 1 h bei -50 °C gerührt. 10 mL HCl wurden hinzugefügt. Dann wurde das Gemisch etwa 10 min bei RT gerührt und anschließend mit dreimal 50 mL DMC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte das Produkt als gelben Feststoff.

Beschreibung: gelber Feststoff

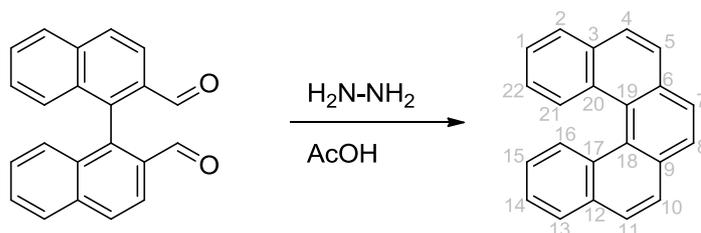
Ausbeute: 0.7 g (97 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 9.62 (s, 2 H, H¹, H^{1'}), 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H³, H^{3'}), 8.13 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H⁴, H^{4'}), 8.02 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, H⁹, H^{9'}), 7.65 (ddd, J = 8.2 Hz, 1.2 Hz, 2 H, H⁸, H^{8'}), 7.38 (ddd, J = 8.5, 1.2 Hz, 2 H, H⁷, H^{7'}), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H⁶, H^{6'}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 193.4 (C¹, C^{1'}), 140.8 (C², C^{2'}), 140.5 (C⁵, C^{5'}), 135.2 (C¹⁰, C^{10'}), 134.5 (C⁹, C^{9'}), 133.8 (C⁶, C^{6'}), 128.0 (C⁸, C^{8'}), 127.1 (C¹¹, C^{11'}), 124.8 (C⁷, C^{7'}), 124.1 (C³, C^{3'}), 122.5 (C⁴, C^{4'}).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 85.14, H 4.55, O 10.31; Gefunden: C 85.77, H 4.62.

13.3.2. Synthese von [5]Helicen (73)



Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.^[233] 2,2'-Diformyl-1,1'-binaphthalin (1 g, 3.22 mmol) wurde in 50 mL Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurde über etwa 1 h eine 60%ige wässrige Hydrazin-Lösung zugetropft (3.22 mmol). Es bildete sich sofort eine gelbe Suspension. Das Gemisch wurde weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der gebildete Feststoff abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das [5]Helicen als hellgelben, schwerlöslichen Feststoff.

Beschreibung: gelber Feststoff

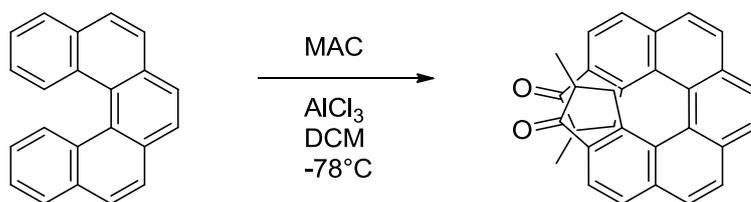
Ausbeute: 0.9 g (89 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 8.18 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H¹⁶, H²¹), 7.94 (d, J = 2.1 Hz, 2H, H⁴, H¹¹), 7.93 (s, 2H, H⁷, H⁸), 7.92 (d, J = 6.2 Hz, 2H, H⁵, H¹⁰), 7.52 (t, J = 8.0 Hz, 2H, H¹, H¹⁴), 7.27 (t, J = 8.1 Hz, 2H, H¹⁵, H²²), 7.11 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H², H¹³).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 292 K): δ (ppm) = 159.7 (C^{18} , C^{19}), 137.2 (C^3 , C^{12}), 134.5 (C^4 , C^{11}), 133.1 (C^2 , C^{13}), 131.7 (C^7 , C^8), 128.8 (C^{16} , C^{21}), 128.2 (C^6 , C^9), 127.6 (C^{20} , C^{17}), 127.3 (C^1 , C^{14}), 127.0 (C^5 , C^{10}), 123.1 (C^{15} , C^{22}).

Elementaranalyse (%): berechnet: C 94.93, H 5.07; gefunden: C 93.87, H 4.93.

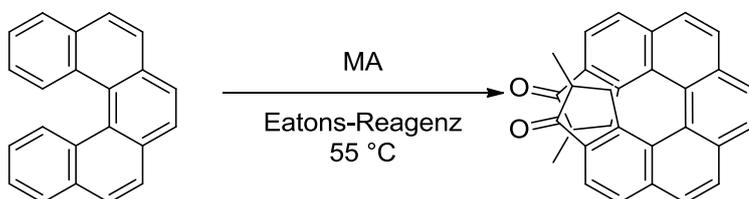
13.3.3. Versuch zur Umsetzung von [5]Helicen mit Methacrylsäurechlorid



1.48 g Aluminiumtrichlorid (11.08 mmol) wurden in 20 ml DCM suspendiert und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde das Gemisch zunächst mit 0.54 mL Methacrylsäurechlorid (0.58 g, 5.53 mmol) und anschließend mit 0.76 g [5]Helicen (2.37 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde vorsichtig durch die Zugabe von 100 mL Wasser beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit 3x20 mL DCM und anschließend mit 3x20 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurde das Produkt am HV getrocknet. Man erhielt einen hellgelben Feststoff. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Feststoff um [5]Helicen handelt.

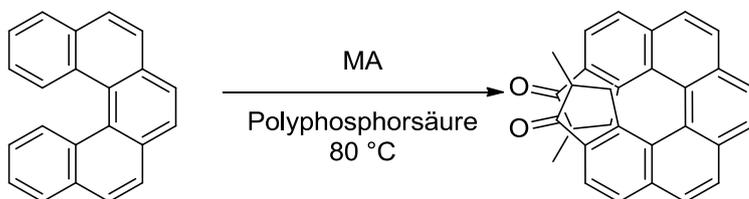
13.3.4. Versuche zur Umsetzung von [5]Helicen mit Methacrylsäure

EATONS-Reagens als Katalysator



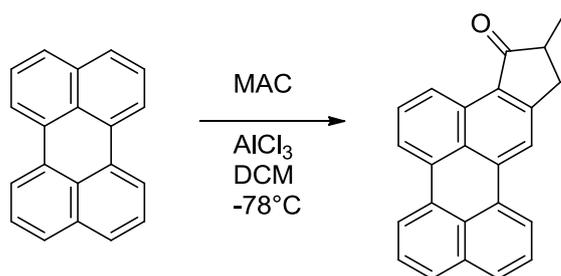
0.83 g Methacrylsäure (9.7 mmol) wurden in 10 mL EATONS-Reagens (10 % P₄O₁₀ in Methylsulfonsäure) gelöst und auf 55 °C erwärmt. Anschließend wurden 2 g [5]Helicen (4.8 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 2 h bei 55 °C gerührt. Man erhielt ein rotes, viskoses Gemisch, welches sofort in ein Becherglas mit Eis gegeben wurde. Filtration lieferte einen grünen Feststoff, sowie eine klare wässrige Phase. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Feststoff um [5]Helicen mit wenigen Verunreinigungen handelt. Die grüne Farbe stammte vermutlich von anorganischen Verbindungen, die aus Reaktionen des EATONS-Reagens entstanden sind.

Polyphosphorsäure als Katalysator



1 g [5]Helicen (3.6 mmol) wurden in 20 mL Polyphosphorsäure suspendiert. Anschließend wurden 0.62 g Methacrylsäure (7.2 mmol) zugegeben und das Gemisch wurde 2 Tage bei 80 °C gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde in ein Becherglas mit Eis gegeben. Filtration lieferte einen violett-farbenen Feststoff. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Feststoff um [5]Helicen mit wenigen Verunreinigungen handelte. Die violette Farbe stammte vermutlich von anorganischen Verbindungen, die aus Reaktionen der Polyphosphorsäure entstanden sind.

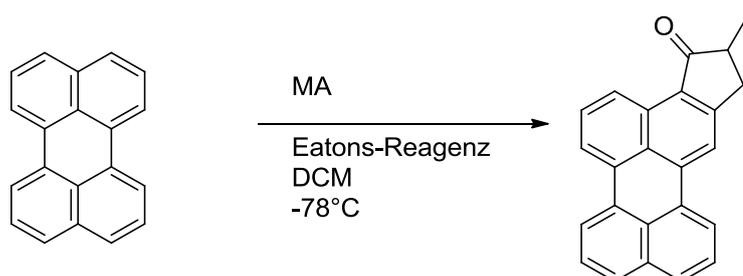
13.3.5. Versuche zur Umsetzung von Perylen mit Methacrylsäurechlorid



Aluminiumtrichlorid (8.45 g, 63.36 mmol, 16 eq.) wurden in 20 mL DCM suspendiert und das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden zunächst 3.31 g MAC (31.7 mmol, 8 eq.) und etwa 10 min später 1 g Perylen (3.96 mmol, 1 eq.) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugaben von H₂O, Waschen mit 3x20 mL gesättigter, wässriger Na₂CO₃-Lösung und anschließender Extraktion mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt einen braunen Feststoff, der NMR-spektroskopisch als reines Perylen identifiziert werden konnte.

13.3.6. Versuche zur Umsetzung von Perylen mit Methacrylsäure

Eatons-Reagens als Katalysator



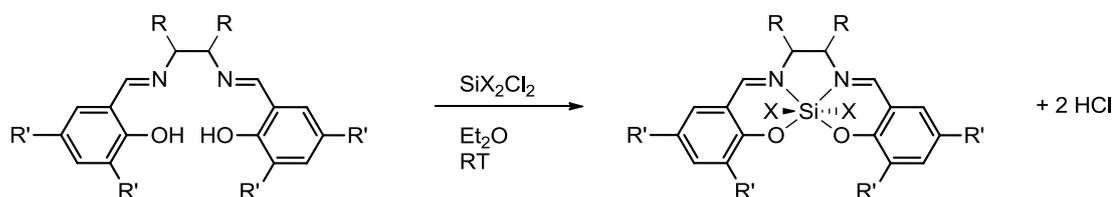
1 g Perylen (3.96 mmol, 1 eq.) und 6.82 mL Methacrylsäure (MA, 80 mmol, 20 Äq.) wurden in 20 mL EATONS-Reagens (10 % P₄O₁₀ in Methylsulfonsäure) suspendiert und über Nacht auf 100 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde abgekühlt und auf Eis gegeben. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde abfiltriert und die orangefarbene Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit. Der dabei erhaltene orangefarbene Feststoff wurde NMR-spektroskopische untersucht. Dabei konnten geringe Mengen des acylierten Perylens detektiert werden. Diese ließen sich aufgrund der außerordentlich schlechten Löslichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts nicht voneinander trennen.

Getestete LM für Extraktion bzw. Säulenchromatographie waren: Pentan, Toluol, Diethylether, Dichlormethan, Ethylacetat, Metahnol, Aceton, Acetonitril.

14. Experimententeil Siliciumorganyle

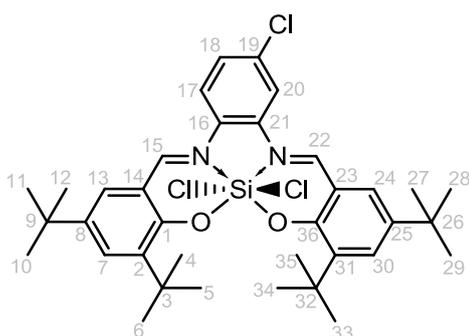
14.1. Salen- und Salophenkomplexe

14.1.1. Allgemeine Synthese der Salen- und Salophen-Siliciumkomplexe



Der Ligand wurde in ca. 50 mL Diethylether bzw. Pentan gelöst. Man erhielt eine orangegelbe Lösung. Anschließend wurde bei RT das jeweilige Silan zugespritzt. Nach etwa 1 h bei RT begann sich die Lösung zu trüben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung abfiltriert, der verbliebene Feststoff dreimal mit 20 mL Diethylether bzw. mit Pentan gewaschen und am HV getrocknet.

14.1.2. Synthese von C₃₆H₄₅Cl₃N₂O₂Si (120)



	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
C ₃₆ H ₄₇ ClN ₂ O ₂	575.2	1.74		1.00
SiCl ₄	169.9	1.91		0.32

Lösungsmittel: Diethylether

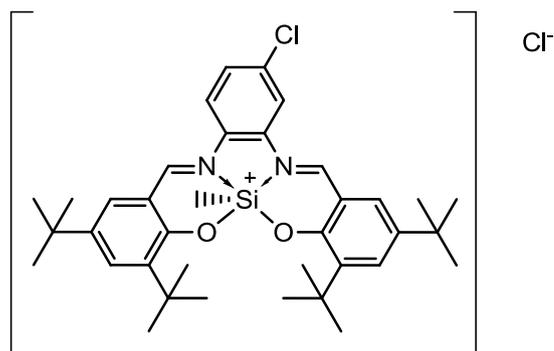
Beschreibung: gelber Feststoff

Ausbeute: 0.91 g (78 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 9.21 (s, 1 H, H²²), 9.16 (s, 1 H, H¹⁵), 8.24 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, H¹⁸), 8.15 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, H²⁰), 7.86 (d, J = 2.7 Hz, 1 H, H⁷), 7.85 (d, J = 2.7 Hz, 1 H, H³⁰), 7.64 (dd, J = 8.9 Hz, 2.08 Hz, 1 H, H¹⁷), 7.59 (d, J = 2.6 Hz, 1 H, H¹³), 7.55 (d, J = 2.6 Hz, 1 H, H²⁴), 1.71 (s, 18 H, H⁴, H⁵, H⁶, H³³, H³⁴, H³⁵), 1.47 (s, 18 H, H¹⁰, H¹¹, H¹², H²⁷, H²⁸, H²⁹).

Elementaranalyse (%): Berechnet C: 64.32 %, H: 6.75 %, Cl: 15.82 %, N: 4.17 %, Si: 4.18 %; Gefunden: C: 63.19 %, H: 6.77 %, Cl: 15.13 %, N 3.74 %, Si 4.11.

14.1.3. Versuch zur Darstellung von C₃₇H₄₈Cl₂N₂O₂ (124)

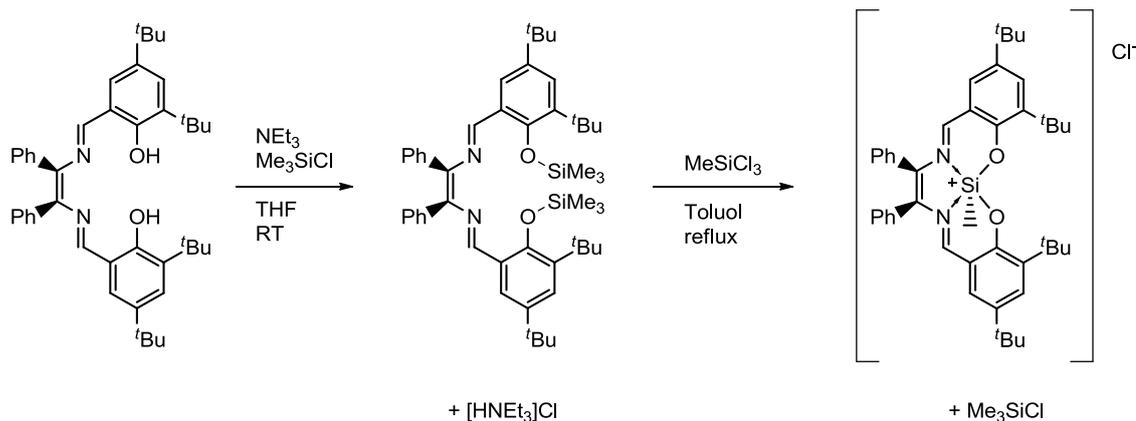


	M_w [g/mol]	n [mmol]	V [mL]	m [g]
C ₃₆ H ₄₇ ClN ₂ O ₂	575.2	1.72		0.99
CH ₃ SiCl ₃	149.5	1.89		0.28

Lösungsmittel: Pentan

Beschreibung: Auch nach 5 h ist keine Bildung eines Feststoffs erkennbar. Es wurden zusätzlich 1 mL Triethylamin zugegeben, um den Liganden zu deprotonieren. Nach 2 h wurde das LM entfernt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden ist.

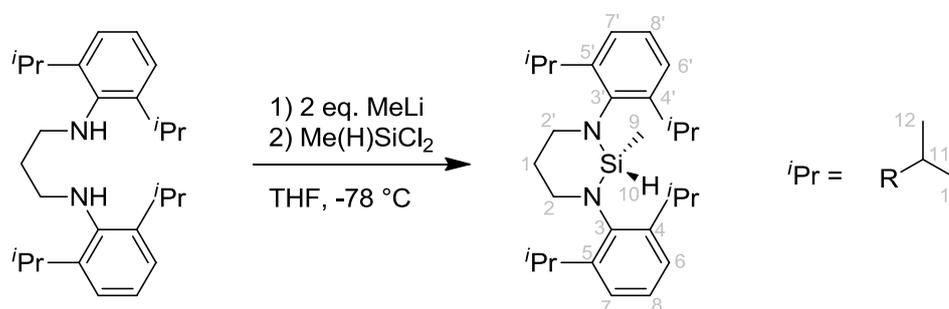
14.1.4. Versuch zur Darstellung von $C_{37}H_{48}Cl_2N_2O_2$ (125)



475 mg des Liganden (0.74 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst und mit 177 mg Triethylamin (1.74 mmol) versetzt. Anschließend wurden 167 mg Chlortrimethylsilan zugespritzt und das Gemisch wurde 30 min bei RT gerührt. Die Lösung verfärbte sich gelb und es bildete sich ein Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch 5 mL Toluol ersetzt. Nach der Zugabe von 111 mg Trichlormethylsilan (0.75 mmol) wurde die Lösung 2 h unter Rückfluss gekocht. Das Entfernen des Lösungsmittels am HV lieferte einen gelben Feststoff. Die NMR-Spektren des Rohprodukts zeigten keine Signale, die der Si-CH₃-Gruppe zugeordnet werden können. Daher wurde der Ansatz verworfen.

14.2. Synthese der Aminosilane

14.2.1. Synthese von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-methyl-2-hydro-1,3-diaza-2-silacyclohexan (128)



1.79 g (4.54 mmol) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)propane-1,3-diamin wurden in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wurde bei -78 °C mit 9.07 mmol MeLi (5.67 mL, 1.6 M) versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 0.52 g Dichlormethylsilan (4.54 mmol) zugetropft und das Gemisch auf RT erwärmt. Es wurde weitere

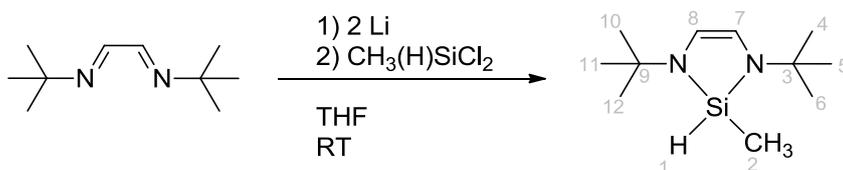
2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und durch Toluol ersetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung eingetrocknet. Der weiße Feststoff wurde mit 2x10 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.32 g (67 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.08 – 6.97 (m, 6 H, H⁶, H⁷, H⁸, H^{6'}, H^{7'}, H^{8'}), 5.34 – 5.33 (m, 1H, H¹⁰), 3.74 – 3.61 (m, 4 H, H¹¹), 3.11 (t, J = 5.4, 4 H, H², H^{2'}), 1.86 – 1.77 (m, 2 H, H¹), 1.17 (q, J = 6.7, 24 H, H¹²), -0.26 (d, J = 2.3 Hz, 3 H, H⁹).

Elementaranalyse (%): Berechnet: C 77.00, H 10.15, N 6.41, Si 6.43; Gefunden: C 77.91, H 9.48, N 6.03, Si 5.87.

14.2.2. Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-hydro-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (130)



5 g Glyoxal-*bis*-(*N-tert*-butylimin) (29.7 mmol) wurden in 50 mL THF gelöst. Nach der Zugabe von 0.46 g Lithiumgranalien (65.6 mmol) wurde das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Man erhielt eine rote Lösung. Überschüssiges Lithium wurde mit einer Pinzette aus dem Reaktionsgemisch entnommen und vernichtet. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und 3.76 g (32.7 mmol) Dichlormethylsilan zugegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Das LM wurde durch Toluol ersetzt und das nicht gelöste Lithiumchlorid wurde abfiltriert. Die Lösung wurde eingengt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und am HV getrocknet.

Beschreibung: farbloser Feststoff

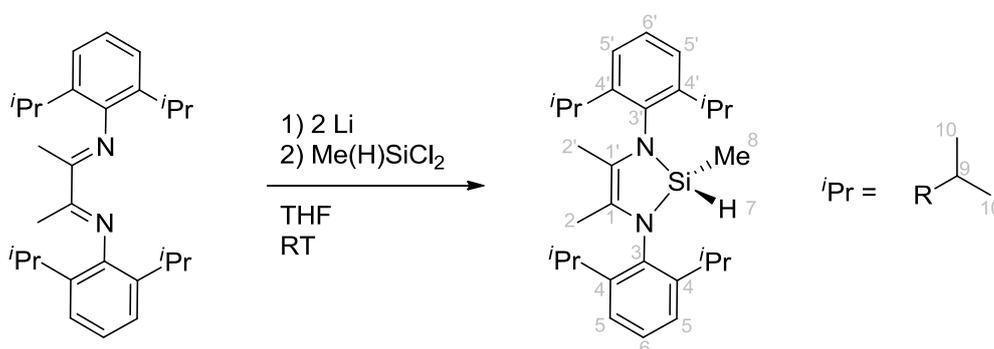
Ausbeute: 2.65 g (43 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 6.13 (s,br, 1 H, H¹), 5.72 (d, J = 1.0 Hz, 2 H, H⁷, H⁸), 1.15 (s, 18 H, H⁴, H⁵, H⁶, H¹⁰, H¹¹, H¹²), 0.36 (d, J = 1.6 Hz, 3H, H²).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 113.8 (C^7 , C^8), 50.9 (C^3 , C^9), 29.9 (C^4 , C^5 , C^6 , C^{10} , C^{11} , C^{12}), -10.2 (C^2)

Elementaranalyse (%): Berechnet C, 62.20, H, 11.39, N 13.19, Si 13.22; Gefunden: C 61.83, H 11.97, N 12.98, Si 12.67.

14.2.3. Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-2-methyl-2-hydro-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (133)



1 g *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (2.47 mmol) wurden in 30 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 37.7 mg Lithiumgranalien (5.43 mmol) gegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Man erhielt eine rote Lösung. Die Zugabe von 0.31 g Dichlormethylsilan (2.72 mmol) bei 0 °C resultierte in einem raschen Verschwinden der Farbe. Nach 2 Stunden erhielt man eine gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Pentan gewaschen und anschließend am HV getrocknet.

Beschreibung: gelber Feststoff

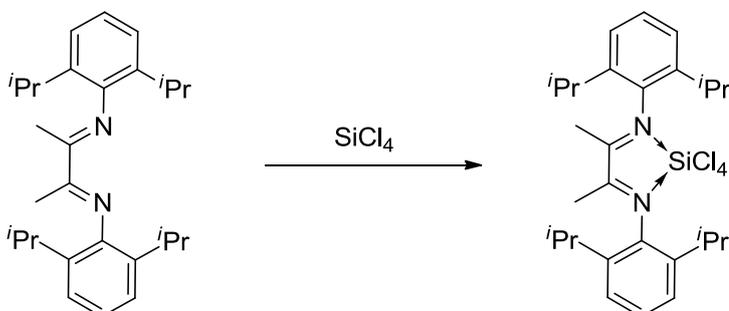
Ausbeute: 0.26 g (23 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.17 – 7.03 (m, 6 H, H^5 , H^6 , $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{6'}$), 5.66 (q, J = 2.0 Hz, 1 H, H^7), 3.49 – 3.34 (m, 4 H, H^9), 1.41 (s, 6 H, H^2 , $\text{H}^{2'}$), 1.15 – 1.10 (m, 24 H, H^{10}), 0.18 (d, J = 2.0 Hz, 3 H, H^8).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 77.62, H 9.88, N 6.24, Si 6.26; Gefunden: C 78.49, H 9.23, N 6.53, Si 6.17.

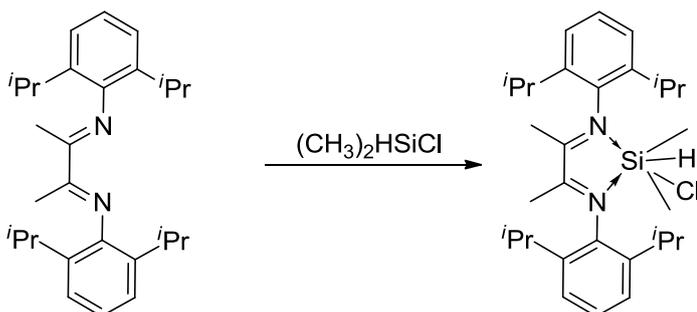
14.3. Synthese der Siliciumorganylkomplexe vom BROOKHART-Typ

14.3.1. Versuch zur Darstellung von *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-tetrachlorsilan (134)



Zu einer THF-Lösung von 1.37 g *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (4.68 mmol) wurden bei RT 0.54 mL Tetrachlorsilan (0.8 g, 4.7 mmol) durch ein Septum langsam zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Tag wurde das LM entfernt und der Feststoff am HV getrocknet. Die Elementaranalyse des erhaltenen orangegelben Feststoffs zeigte, dass es sich dabei um den Liganden handelt. Es kann kein Silicium nachgewiesen wurden.

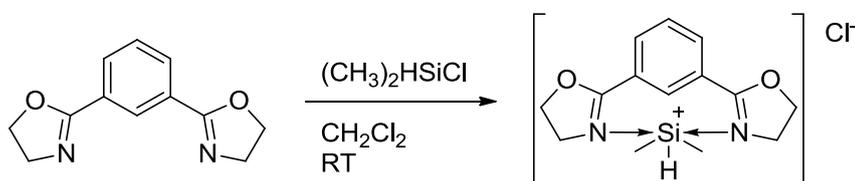
14.3.2. Versuch zur Darstellung von *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-dimethylchlorsilan (135)



N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (2.0 g, 5.1 mmol) wurde in 20 mL Hexan gelöst. Bei RT wurden nun 0.48 g Dimethylchlorsilan (5.1 mmol) zugespritzt. Das Gemisch wurde 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das LM am HV entfernt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem verbliebenen Feststoff um den Liganden handelt. Es hatte keine Reaktion stattgefunden.

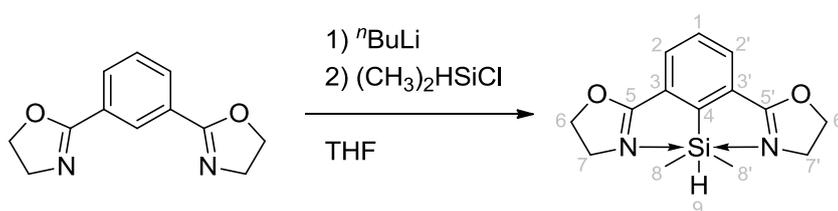
14.4. Synthese auf Oxazolin basierender Siliciumorganyle

14.4.1. Versuch zur Darstellung von [1,3-Bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)benzoyl]chlordimethylsilan (137)



1 g 1,3-Bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)benzol (4.62 mmol) wurden in 20 mL DCM gelöst. Bei RT wurden nun 0.47 g Dimethylchlorsilan (5.0 mmol) zugetropft. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt, der Feststoff abfiltriert, vom LM befreit und getrocknet. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem verbleibenden Feststoff um den Liganden handelt. Es hatte keine Reaktion stattgefunden. Der Versuch wurde unter veränderten Reaktionsbedingungen wiederholt. Die Reaktionsdauer wurde auf 16 h erhöht und das Gemisch wurde während dieser Zeit zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde zu einer hellgelben Lösung. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der entstandene weiße Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Es handelte sich dabei um den Oxazolinliganden.

14.4.2. Darstellung von 1,3-Bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)-2-dimethylsilylbenzol (138)



5 g 1,3-Bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)benzol (23.12 mmol) wurden in 150 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren 23.12 mmol $n\text{BuLi}$ (9.25 mL, 2.5 M) getropft. Es bildete sich eine violettfarbene Lösung, welche eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend zwei Stunden bei RT gerührt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Lösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, bevor 2.5 g Dimethylchlorsilan (26.5 mmol) zugetropft wurden. Das Gemisch ändert sofort seine Farbe zu Orange. Es wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die resultierende klare, orange-

farbene Lösung wurde am Vakuum getrocknet und der entstandene Feststoff in Toluol suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die Lösung wurde erneut zur Trockene eingengt. Erneutes Lösen in etwa 20 mL Hexan und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte orangefarbene Kristalle, welche abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und anschließend am HV getrocknet wurden.

Beschreibung: orangefarbene Kristalle

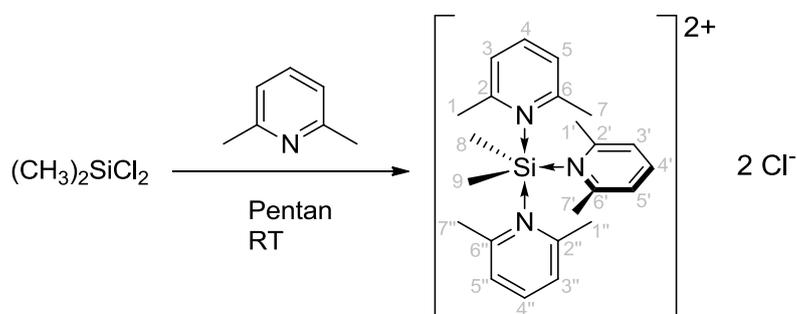
Ausbeute: 2.6 g (41 %)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 7.15 (d, 1 H, H^1), 6.76 (d, $J = 2.3\text{ Hz}$, 2 H, H^2 , $\text{H}^{2'}$), 4.72 (quint., $J = 4.3\text{ Hz}$, 1 H, H^9), 3.67 – 3.48 (m, 8 H, H^6 , H^7 , $\text{H}^{6'}$, $\text{H}^{7'}$), 0.84 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H, H^8 , $\text{H}^{8'}$)

Elementaranalyse: Berechnet: C 61.28, H 6.61, N 10.21, O 11.66, Si 10.24; Gefunden: C 61.77, H 6.35, N 9.89, Si 10.73.

14.5. Synthese der Siliconiumkomplexe

14.5.1. Darstellung von $(\text{Lut})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (140)



8.68 g 2,6-Lutidin (81.04 mmol) wurden in 100 mL Pentan gelöst. Anschließend wurden bei RT 5.32 g Dichlordimethylsilan (40.52 mmol) durch ein Septum zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das LM abgezogen. Verbliebenes Lutidin wurde durch Waschen mit wenig Pentan entfernt. Das Produkt wurde am HV getrocknet. Man erhielt einen weißen Feststoff.

Beschreibung: farbloser Feststoff

Ausbeute: 8.88 g (73 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 8.08 (t, $J = 7.9$ Hz, 3H, H^4 , $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{4''}$), 7.42 (d, $J = 7.9$ Hz, 6H, H^3 , H^5 , $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$), 2.99 (s, 18H, H^1 , H^7 , $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{7'}$, $\text{H}^{1''}$, $\text{H}^{7''}$), 0.05 (s, 6H, H^8 , H^9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 293 K): δ (ppm) = 153.7 (C^2 , C^6 , $\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$, $\text{C}^{2''}$, $\text{C}^{6''}$), 135.8 (C^4 , $\text{C}^{4'}$, $\text{C}^{4''}$), 121.1 (C^3 , C^5 , $\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$, $\text{C}^{3''}$, $\text{C}^{5''}$), 21.1 (C^1 , C^7 , $\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{7'}$, $\text{C}^{1''}$, $\text{C}^{7''}$), 5.4 (C^8 , C^9).

Elementaranalyse (%): Berechnet C 61.32, H 7.38, Cl 15.74, N 9.33, Si 6.23; Gefunden: C 60.47, H 7.98, Cl 15.35, N 8.79, Si 6.03.

14.6. Polymerisationsreaktionen mit den vorgestellten Siliciumorganylen

Um mögliche Nebenreaktionen zu unterbinden, wurden die Reaktionen – falls nicht anders vermerkt - ohne die Zugabe der üblichen Abfangreagenzien wie TIBA durchgeführt. Da so eine Reaktion des Katalysators mit Wasserresten aus dem Lösungsmittel oder dem Monomer möglich ist, wurden nur geringe Mengen Lösungsmittel verwendet und die Reaktion in ausgeheizten Druckschlenkrohren durchgeführt. Der Monomerdruck war dadurch auf 2 bar beschränkt. Reaktionen mit höheren Monomerkonzentrationen bzw. bei höheren Reaktionstemperaturen konnten in einem 100 mL-Handautoklaven durchgeführt werden. Hier ist die Eintragung von Wasser in das Reaktionsgemisch zu beachten, da keine technischen Voraussetzungen gegeben waren, die das Trocknen des Monomergases und des Handautoklaven ermöglicht hätten.

14.6.1. Polymerisationsreaktionen mit Silylenkomplex **97**^[266]

0.17 g **97** (0.87 mmol) wurden in 15 mL Hexan in einem Druckschlenkrohr gelöst. Anschließend wurde der Kolben unter 2 bar Ethendruck gesetzt und 5 Stunden bei RT gerührt. Es war keine Veränderung erkennbar. Das Gemisch wurde nach dem Ablassen des Monomers in 200 mL Methanol gegeben. Es fiel kein Polymer aus.

14.6.2. Polymerisationsreaktionen mit Salen- und Salophenkomplex **120**

Reaktion im Handautoklav (nach Patentvorschrift)^[265]. 8.4 mg **120** (12.5 μmol) wurden in 7.8 mL MAO (4.8 mol/L, 37.5 mmol, 3000 eq.) aufgelöst und 15 min bei RT gerührt. Diese Lösung wurde zusammen mit 45 mL TIBA (1 mol/L) in einen 100 mL

Handreaktor überführt. In den Reaktor wurden bei -78 °C 5 L Propen einkondensiert. Anschließend wurde der Reaktor vorsichtig auf 70 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde der Reaktor auf RT gekühlt und über Nacht gerührt. Das Fällen des Inhalts in Methanol zeigte, dass sich kein Polymer gebildet hat.

Reaktion in der Polymerisationsanlage. Die Reaktionen in der Polymerisationsanlage wurden entsprechend den Polymerisationsreaktionen mittels Metallocenkomplexe durchgeführt (Kapitel 12). Es wurden jeweils 10 mmol **120** verwendet. Die Voraktivierung wurde mit jeweils 200 eq. MAO, TIBA bzw. Trimethylaluminium (TMA) durchgeführt (Reaktionsbedingungen: $p = 5\text{ bar}$ Propen, $T = 30\text{ °C}$). Im Fall der TIBA- und TMA-Voraktivierung wurde die Reaktion durch Zugabe von 5 eq. Tritylborat gestartet. Bei der Voraktivierung durch MAO wurde auf das Borat verzichtet. Stattdessen wurde die Mischung aus **120** und MAO mittels Druckburette in den vorbereiteten Reaktor injiziert. In keinem Fall konnte ein Monomerverbrauch beobachtet oder ein Polymer ausgefällt werden.

14.6.3. Polymerisationsreaktionen mit Siliconiumkomplexen **113**

Die Erzeugung des $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **113** wurde *in situ* durch Mischen von 1 mL Et_3SiH (0.73 g, 6.26 mmol) mit 51.8 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (56.2 μmol) bei RT in 20 mL Toluol durchgeführt. Die Lösung wurde sofort farblos und direkt zur Polymerisation verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18. Zusammenfassung der Polymerisationsexperimente mit $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Monomer	T [°C]	p [bar]	V _{Monomer} [mL]	Reaktionsdauer	Produkt
Ethen	30	1	---	2 h	---
Ethen	30	5	---	5 h	---
Ethen	60	65	---	Über Nacht	Farbloses Öl
Ethen	180	65	---	Über Nacht	hellgelbes Öl
1-Hexen	80	---	10	Über Nacht	---
Styrol	RT	---	10	3 min	Quantitativ, weißer Feststoff

NMR-spektroskopische Untersuchungen der beiden Öle zeigten, dass es sich um oligomere Alkanderivate handelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 293 K): δ (ppm) = 2.75 - 2.61 (m, 3 H), 2.39 - 2.37 (m, 4 H), 1.33 - 1.22 (m, 2 H), 1.07 - 0.91 (m, 14 H), 0.66 - 0.58 (m, 7 H).

14.6.4. Polymerisationsreaktionen mit den Aminosilankomplexen

9 mg **128** (20 μmol) wurden zusammen mit 18.44 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (20 μmol) in einem ausgeheizten Druckschlenkrohr vorgelegt und in 20 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde der Kolben vorsichtig mit 2 bar Ethen bedruckt und 2 h bei RT gerührt. Es wurde kein Monomerverbrauch beobachtet. Es konnte kein Polymer in Methanol gefällt werden. Die Reaktion wurde mit jeweils 20 μmol **130** und **133** als Katalysatoren wiederholt. Auch hier fand keine Polymerisation statt.

14.6.5. Polymerisationsreaktionen mit Oxazolinkomplexen **138**

0.5 g **138** (1.8 mmol) wurden in 10 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei RT eine Lösung von 100 mg $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (108.4 μmol) gegeben und das Gemisch wurde 10 min gerührt. Die Lösung nahm eine hellblaue Farbe an. Anschließend wurde die Lösung auf 30 °C erwärmt und mit 2 bar Ethen bedruckt. Die Lösung wurde 1 h bei 30 °C gerührt und anschließend in 200 mL Methanol gegeben. Es fiel kein Polymer aus.

14.6.6. Polymerisationsreaktion mit Lutidinkomplex **140**

0.5 g $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me-Imidazol})_3]\text{Cl}_2$ **140** wurden in 10 mL Chloroform gelöst und mit 20 mL 1-Hexen versetzt. Das Gemisch wurde drei Tage bei 80 °C gerührt. Es bildete sich kein Polymer.

14.6.7. Polymerisationsreaktionen mit dem anionischen Siliciumkomplexen **142**

0.27 g $\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ **141** (0.38 mmol) wurden 30 mL 1,4-Dioxan gelöst und anschließend bei 0 °C mit 0.24 mL MeLi (0.38 mmol, 1.6 mol/L) versetzt. Die Lösung verfärbte sich rot. Anschließend wurde die Lösung in einen mit Argon befüllten

Handautoklaven gefüllt. Der Autoklav wurde mit 40 bar Ethen bedruckt, auf 100 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablassen des Ethendrucks wurde das 1,4-Dioxan destillativ abgetrennt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es ist kein Polymer nachweisbar.

14.6.7.1. Polymerisationsreaktionen mit dem Silicat 145

0.1 g Na[(C₆H₄O₂)₂Si(Allyl)] **145** wurde in 20 mL DMF gelöst und anschließend im Handautoklaven mit 60 bar Ethen bedruckt. Die Temperatur wurde nun vorsichtig auf 120 °C erhöht und das Gemisch wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktor abgekühlt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde in 1 L Methanol gegeben. Es fiel kein Polymer aus.

0.3 g Na[(C₆H₄O₂)₂Si(Allyl)] (0.97 mmol) wurden zusammen mit 0.2 g Tetraethylammoniumbromid in 20 mL Toluol gelöst und drei Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 2 bar Ethen bedruckt. Rasch trat eine Farbänderung von farblos zu hellrot ein. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt. Es war kein Ethenverbrauch zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ethendruck vorsichtig abgelassen und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es wurde kein Polymer erhalten.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
 - Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis**
- XV. Kristallographischer Anhang

XIV. Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [3] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- [4] PlasticEurope Market Research Group (PEMRG), in *Plastics – the Facts 2010, An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009*, **2010**, 11.
- [5] PlasticEurope Market Research Group (PEMRG), in *Plastics – the Facts 2010, An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009*, **2010**, 9.
- [6] A. Herrmann, F. Schnieders, T. Rölle, *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, 57, 297.
- [7] M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1896**, 11, 4.
- [8] A. Butlerow, B. Gorjainoro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1005.
- [9] A. Schöbel, M. Winkenstette, T. M. J. Anselment, B. Rieger, in *Comprehensive Polymer Science II* (Ed.: G. Coates), Elsevier Verlag, Amsterdam, *in press*.
- [10] S. Bornemann, *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg*, **2005**.
- [11] P. Galli, G. Vecellio, in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* (Eds.: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2001**, 169.
- [12] E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, C. A. Smith, R. C. Zeigler, in *Ziegler Catalysts. Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* (Eds.: G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger), Springer-Verlag, Berlin, **1995**, 413.
- [13] E. Albizzati, U. Giannini, *Chim. Ind. (Milano)* **1997**, 79, 1053.
- [14] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Laming, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152.
- [15] J. P. Hogan, R. L. Banks, *US 4,376,851*, Philipps Petroleum, **1983**.
- [16] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
- [17] E. Field, M. Feller, *US 2,691,647 A*, Standard Oil of Indiana, **1954**.
- [18] P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra, *Eur. Polym. J.* **1979**, 15, 1133.
- [19] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- [20] G. Natta, P. Pino, G. Mozzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraklo, *J. Polymer. Sci.* **1957**, 26, 120.
- [21] D. S. Breslow, N. R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [22] E. J. Arlman, P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [23] P. Cossée, *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [24] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [25] W. Kaminsky, H. J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1974**, 443, 443.
- [26] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 92, 396.
- [27] F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [28] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- [29] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718.
- [30] J. A. Ewens, R. L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [31] K. B. Sinclair, *Plast. Eng.* **1994**, (Sept.), 19.
- [32] K. B. Sinclair, R. B. Wilson, *Chem. Ind.* **1994**, (Nov.), 857.
- [33] P. J. Sharpio, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [34] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649.
- [35] J. A. M. Canich, *U.S. Patent 5,0626,798*, Exxon, **1991**.
- [36] J. A. M. Canich, G. F. Licciardi, *U.S. Patent 5,057,475*, Exxon, **1991**.
- [37] J. A. M. Canich, *Eur. Pat. Appl. 0 420 436 A1*, Exxon, **1991**.
- [38] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai, *Eur. Pat. Appl. 0 416 815 A2*, Dow, **1991**.

- [39] R. B. Pannell, J. A. M. Canich, G. G. Hlatky, *PCT Int. Appl. WO 94/00500*, Exxon, **1994**.
- [40] J. A. M. Canich, *U.S. Patent 5,096,867*, Exxon, **1992**.
- [41] P. Brant, J. A. M. Canich, *PCT Int. Appl. WO 93/12151*, Exxon, **1993**.
- [42] P. Brant, J. A. M. Canich, N. A. Merrill, *PCT Int. Appl. WO 93/21242*, Exxon, **1993**.
- [43] P. Brant, J. A. M. Canich, A. J. Dias, R. L. Bamberger, G. F. Licciardi, P. M. Henrichs, *PCT Int. Appl. 94/07930*, Exxon, **1994**.
- [44] J. A. M. Canich, *PCT Int. Appl. WO 96/00244*, Exxon, **1996**.
- [45] R. E. LaPointe, R. K. Rosen, P. N. Nickias, *Eur. Pat. Appl. 0 495 375 A2*, Dow, **1992**.
- [46] R. E. LaPointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, M. H. McAdon, *Eur. Pat. Appl. 0 520 732 A1*, Dow, **1992**.
- [47] S.-Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, *PCT Int. Appl. WO 93/08221*, Dow, **1993**.
- [48] R. K. Rosen, P. N. Nickias, D. D. Devore, J. C. Stevens, F. J. Timmers, *U. S. Patent 5,374,696*, Dow, **1994**.
- [49] D. D. Devore, L. H. Crawford, J. C. Stevens, F. J. Timmers, R. D. Mussell, D. R. Wilson, R. K. Rosen, *PCT Int. Appl. WO 95/00526*, Dow, **1995**.
- [50] P. N. Nickias, M. H. McAdon, J. T. Patton, *PCT Int. Appl. WO 97/15583*, Dow, **1997**.
- [51] B. A. Harrington, *PCT Int. Appl. WO 96/40806*, Exxon, **1996**.
- [52] B. A. Harrington, G. G. Hlatkey, J. A. M. Canich, N. A. Merrill, *U. S. Patent 5,635,573*, Exxon, **1993**.
- [53] D. D. Devore, *Eur. Pat. Appl. 0 514 828 A1*, Dow, **1992**.
- [54] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071.
- [55] G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395.
- [56] J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 11.
- [57] J. Sundermeyer, K. Rufanov, A. Petrov, M. Elfferding, M. Winkenstette, *PCT Int. Pat. Appl. WO 2009/06800 A2*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [58] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [59] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169
- [60] B. Rieger, L. S. Baugh, S. Kacker, S. Striegler, (Eds.), *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [61] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534
- [62] D. Guironnet, P. Roesle, T. Rünzi, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422
- [63] S. Mecking, *Coll. Polym. Sci.* **2007**, *285*, 605
- [64] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059
- [65] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283
- [66] S. S. Ivanchev, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 617
- [67] K. B. Bryliakov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 253
- [68] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1995**, *14*, 5478
- [69] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241
- [70] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008
- [71] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [72] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [73] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745
- [74] C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149
- [75] T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutui, *EP 0 874 005*, Mitsui Chemicals, Inc, **1998**.
- [76] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477
- [77] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [78] H.-H. Brintzinger, L. J. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1105
- [79] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.

- [80] R. Beckhaus, in *Metalloenes. Synthesis, Reactivity, Application, Vol. I* (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 153
- [81] E. Negishi, J.-L. Montchamp, in *Metalloenes. Synthesis, Reactivity, Application, Vol. I* (Ed.: R. L. H. A. Togni), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 241
- [82] J. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355
- [83] S. Collins, W. Gauthier, D. Holden, B. Kuntz, N. Talyor, D. Ward, *Organometallics* **1991**, *10*, 2061.
- [84] R. L. Halterman, in *Metalloenes. Synthesis, Reactivity, Application, Vol. I* (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 625
- [85] Y. Nakayama, T. Shiono, *Molecules* **2005**, *10*, 620.
- [86] H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 359.
- [87] S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 171.
- [88] R. Leino, H. Luttikhedde, C. Wilén, R. Sillanpää, J. H. Näsman, *Organometallics* **1996**, *15*, 2450.
- [89] E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606.
- [90] Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **1994**, *13*, 748
- [91] M. E. Huttenloch, B. Dorer, U. Rief, M. H. Prosenc, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 219.
- [92] R. B. Grossman, J. C. Tsai, W. M. Davis, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1994**, *13*, 3892.
- [93] M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H.-H. Brintzinger, A. G. Gilbert, T. J. Katz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600.
- [94] W. W. Ellis, T. K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 4391.
- [95] R. L. Halterman, T. M. Ramsey, *Organometallics* **1993**, *12*, 2879.
- [96] R. L. Halterman, Z. Chen, M. A. Khan, *Organometallics* **1996**, *15*, 3957.
- [97] A. L. Rheingold, N. P. Robsinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 1869.
- [98] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, C33.
- [99] T. M. Ramsey, R. L. Halterman, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 225.
- [100] M. Könemann, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **1997**, *16*, 2900.
- [101] T. K. Hollis, A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 2812.
- [102] S. L. Colletti, R. L. Halterman, *Organometallics* **1991**, *10*, 2998.
- [103] R. L. Halterman, D. Combs, J. G. Kihega, M. A. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 163.
- [104] S. Mansel, U. Rief, M. H. Prosenc, R. Kirsten, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 225.
- [105] J. P. Mitchell, S. Hajela, S. K. Brookhart, K. I. Hardcastle, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1045.
- [106] M. S. Erikson, F. R. Fronczek, M. L. McLaughlin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 75.
- [107] H. R. Damrau, E. Royo, S. Obert, F. Schaper, A. Weeber, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **2001**, *20*, 5258.
- [108] Y. X. Chen, R. E. Campbell, D. D. Devore, D. Green, P. Link, B. J. Soto, D. R. Wilson, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 42.
- [109] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [110] S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, *9*, 2695.
- [111] K. Schmidt, A. Reinmuth, U. Rief, J. Diebold, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1724.
- [112] T. K. Hollis, L. Wang, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11737.
- [113] M. Ringwald, R. Stürmer, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1524.
- [114] A. Z. Voskoboynikov, A. Y. Agarkov, E. A. Chernyshev, I. P. Beletskaya, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 75
- [115] I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, *Organometallics* **1997**, *16*, 713

- [116] M. Hüttenhofer, A. Weeber, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 58.
- [117] M. Hüttenhofer, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2268.
- [118] B. Thiyagarajan, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1999**, 18, 5347.
- [119] B. Thiyagarajan, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1998**, 17, 281.
- [120] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camerati, D. Balboni, *Organometallics* **1996**, 15, 5046.
- [121] X. Zhang, Q. Zhu, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8093.
- [122] M. D. LoCoco, R. F. Jordan, *Organometallics* **2003**, 22, 5498.
- [123] M. D. LoCoco, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13918.
- [124] M. D. LoCoco, X. Zhang, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15231.
- [125] R. M. Buck, N. Vinayavekhin, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3468.
- [126] J. C. Actell, S. D. Thai, L. A. Morton, W. S. Kassel, W. G. Dougherty, D. L. Zubris, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3741.
- [127] E. X.-Y. Chen, R. E. Campbell, D. D. Davore, D. P. Green, B. Link, J. Soto, D. R. Wilson, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 42.
- [128] E. Y. Chen, D. D. Davore, R. E. Campbell, Jr., D. P. Green, J. T. Patton, J. Soto, D. R. Wilson, *US 6,127,563 A1*, The Dow Chemical Company, **2000**.
- [129] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1867.
- [130] E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6263.
- [131] E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 331.
- [132] A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, 9, 301.
- [133] A. R. Siedle, R. A. Newman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 119.
- [134] D. Balboni, C. I., G. Prini, L. Resconi, S. Galli, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6588.
- [135] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8024.
- [136] I. Kim, R. F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, 29, 489.
- [137] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- [138] T. J. Park, B. W. Woo, S. C. Yoon, S. C. Shim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 29.
- [139] J. Matsumoto, T. Okamoto, M. Wanatabe, N. Ishihara, *Eur. Pat. Appl.* 513 380, Idemitsu, **1992**.
- [140] J. C. W. Chen, W.-M. Tsai, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 141.
- [141] E. Negishi, D. E. van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6639.
- [142] S. Beck, H.-H. Brintzinger, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 376.
- [143] E. X.-Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [144] J. Bliemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. von Thienen, K. Urlass, H. Winter, Z. O., in *Ziegler Catalysts. Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* (Eds.: G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger), Springer Verlag, Berlin, **1995**, 57.
- [145] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- [146] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Pat. Appl.* 459921, **1990**.
- [147] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- [148] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- [149] Z. Liu, E. Somsook, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2915.
- [150] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840.
- [151] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
- [152] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, 12, 633.
- [153] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1634.
- [154] M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908.
- [155] E. Y.-X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 745.
- [156] J. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- [157] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.

- [158] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- [159] V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhdrawaj, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *C34-3*, 439.
- [160] M. Hackmann, B. Rieger, *CaTtech.* **1997**, *2*, 79.
- [161] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 373.
- [162] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. J. Mahtab, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- [163] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. J. Prout, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410.
- [164] D. T. Laverty, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 869.
- [165] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.
- [166] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenzinger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289.
- [167] H. Krauledat, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9024.
- [168] T. Tsutsui, N. Kashiwa, A. Mizuno, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, *11*, 565.
- [169] T. Mise, A. Kageyama, S. Miya, H. Yamazali, *Chem. Lett.* **1991**, 1525.
- [170] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Fransisco, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- [171] P. Corradini, V. Busico, G. Guerra, in *Comprehensive Polymer Science* (Ed.: G. Allen), Pergamon Press, Oxford, **1989**, Kapitel 3.
- [172] F. A. Bovey, P. A. Mirau, *NMR of Polymers*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [173] H. N. Cheng, in *Modern Methods of Polymer Characterization, Chemical Analysis Series 113* (Eds.: H. G. Barth, J. W. Mayes), John Wiley and Sons, New York, **1991**, 409.
- [174] L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832.
- [175] P. Pino, in *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology* (Eds.: L. A. Kleintjes, P. J. Lewiston), Elsevier, New York, **1988**.
- [176] V. Venditto, G. Guerra, P. Corradini, R. Fusco, *Polymer* **1990**, *31*, 531.
- [177] L. Cavallo, G. Guerra, L. Olivia, M. Vacatello, P. Corradini, *Polymer Communications* **1989**, *30*, 16.
- [178] J. E. Ewen, L. Haspelagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng, in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Eds.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1988**, 281.
- [179] J. A. Ewen, L. Haspelagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [180] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [181] W. J. Gauthier, J. F. Corrigan, T. N. J, S. Collins, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771.
- [182] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643.
- [183] (a) I. Storer, *Hypervalent Silicon: Bonding, Properties and Synthetic Utility*, MacMillan Group Meeting, Princeton University, Princeton, USA, **2005**; (b) A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [184] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- [185] A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *115*, 129.
- [186] B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742.
- [187] K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, *New Journal of Chemistry* **1992**, *16*, 51.
- [188] P. C. Möhring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- [189] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517.
- [190] M. Linnolahti, T. A. Pakkanan, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9205.
- [191] V. A. Karttunen, M. Linnolahti, A. Turunen, A. P. Tapani, J. R. Severn, J. Maaranen, E. Kokko, P. Pitkänen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 155.
- [192] K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poë, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 41.

- [193] P. Burger, K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 127.
- [194] M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Macromolecules* **2000**, 33, 9205.
- [195] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, R. Röhl, H.-H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* **1994**, 13, 954.
- [196] S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.-H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **1995**, 33, 1305.
- [197] J. Voegelé, C. Troll, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1918.
- [198] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.
- [199] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1.
- [200] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 253.
- [201] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4348.
- [202] J. A. Ewen, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1998**, 128, 103.
- [203] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.
- [204] R. Schmidt, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 304.
- [205] V. Busico, R. Cipullo, W. Kretschmer, G. Talarico, M. Vacatello, V. van Axel Castelli, *Macromol. Symp.* **2002**, 189, 127.
- [206] V. Busico, R. Cipullo, W. Kretschmer, G. Talarico, M. Vacatello, V. van Axel Castelli, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 523.
- [207] S. Knüppel, J. Fauré, G. Erker, G. Kehr, M. Nissinen, R. Fröhlich, *Organometallics* **2000**, 19, 1262.
- [208] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1511.
- [209] V. A. Dang, L.-C. Yu, D. Balboni, T. Dall'Occo, L. Resconi, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1999**, 18, 3781.
- [210] K. Hoffmann, Universität Ulm (Ulm), **2008**.
- [211] M. Wiedemann, Universität Ulm (Ulm), **2005**.
- [212] L. Caporaso, L. Izzo, L. Oliva, *Macromolecules* **1999**, 32, 7329.
- [213] N. E. Grimmer, N. J. Coville, C. B. de Koning, J. M. Smith, L. M. Cook, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 112.
- [214] N. E. Grimmer, N. J. Coville, C. B. de Koning, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 642, 195.
- [215] G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermhühle, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590.
- [216] C. Krüger, F. Lutz, M. Nolte, G. Erker, M. Aulbach, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 79.
- [217] L. Cedheim, L. Ebersson, *Synthesis* **1973**, 3, 159.
- [218] N. Takeda, T. Imamoto, *Organic Syntheses*, 76, **1999**.
- [219] S.-G. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 286, 215.
- [220] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.
- [221] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4348.
- [222] H. C. Horn, R. Spahl, H.-J. Müller, P. Trübenbach, B. Rieger, J. M. Wagner, U. Dietrich, *EP 0 829 465 A1*, BASF AG, **1998**.
- [223] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [224] E. Alcalde, N. Mesquida, J. Frigola, S. López-Pérez, R. Mercè, *Org. Biom. Chem.* **2008**, 6, 3795.
- [225] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [226] A. Laine, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, J. R. Severn, E. Kokko, A. Pakkanen, *Organometallics* **2010**, 29, 1541.
- [227] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, L. G. Kuz'mina, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2308.
- [228] T. J. Katz, J. Pesti, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 346.
- [229] A. Sudhakar, T. J. Katz, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 179.

- [230] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**.
- [231] A. Sudhakar, T. J. Katz, B. W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2790.
- [232] A. Iuliano, P. Piccioli, D. Fabbri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3711.
- [233] R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1375.
- [234] S. Deisenhofer, Universität Ulm (Ulm), **2002**.
- [235] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *12*, 323.
- [236] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie: eine kurze Einführung, Vol. 3*, Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [237] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **1995**, 1719.
- [238] J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397.
- [239] E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5157.
- [240] Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4489.
- [241] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114.
- [242] V. R. Jensen, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 353.
- [243] K. Ziegler, *GB 763824*, **1956**.
- [244] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 387.
- [245] S. Sivaram, G. Satyanarayana, *IN 185719*, **2001**.
- [246] G. G. Eberhardt, *US 3,624,001*, Sun Oil Company, Philadelphia, PA, **1971**.
- [247] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268.
- [248] D. F.-J. Piesik, K. Häbe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652.
- [249] S. Oda, K. Hisatani, *JP 03068606*, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan, **1991**.
- [250] S. C. Deville, *Ann. Chimie* **1839**, *75*, 66.
- [251] A. Butlerow, *Liebigs Ann. Chem.* **1873**, *169*, 146.
- [252] F. Landolph, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*.
- [253] R. Gasselin, *Ann. Chimie* **1894**, *3*, 5.
- [254] F. Hofmann, *Patentschrift des Deutschen Reichs 505 265 C*, **1931**.
- [255] D. Kästner, *Angew. Chem.* **1941**, *54*, 273.
- [256] Société Solvic S. A., *570029 A*, Belgien, **1959**.
- [257] K. J. Veryard, *GB 727,944*, Grossbritannien, **1953**.
- [258] R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 31.
- [259] W. H. Hunter, R. V. Yohe, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1248.
- [260] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 125.
- [261] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 326.
- [262] G. Natta, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1708.
- [263] G. Talarico, V. Busico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2001**, *20*, 4721.
- [264] G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, *21*, 34.
- [265] R. L. Jones, *WO 2006/002923 A1*, BASSELL Polyolefin GmbH, **2006**.
- [266] R. C. West, D. F. Moser, M. P. Haaf, *WO 02/28920 A1*, Wisconsin Alumni Research Foundation, **2002**.
- [267] R. West, D. F. Moser, M. Haaf, T. A. Schmedake, I. A. Guzei, in *Organosilicon Chemistry V* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 19.
- [268] M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11478.
- [269] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [270] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.* **1945**, 724
- [271] B. E. Lee, A. M. North, *Makromol. Chem.* **1964**, *79*, 135.
- [272] E. H. Ingold, A. Wassermann, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 1022
- [273] R. B. MacMillan, A. Gilchrist, *GB 833,578*, **1958**.
- [274] *GB 771,746 A*, Rohm & Haas Company, **1955**.
- [275] *GB 856,859 A*, Union Carbide Corporation, **1959**.
- [276] S. Deerenberg, K. Lammertsma, M. Schakel, M. Kranenburg, A. H. J. F. De Keijzer, *DSM N. V.*, **2002**.
- [277] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, E. Royo, W. W. C. Wong Chi Man, J. Zwecker, *Organometallics* **1990**, *13*, 307.
- [278] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1097.

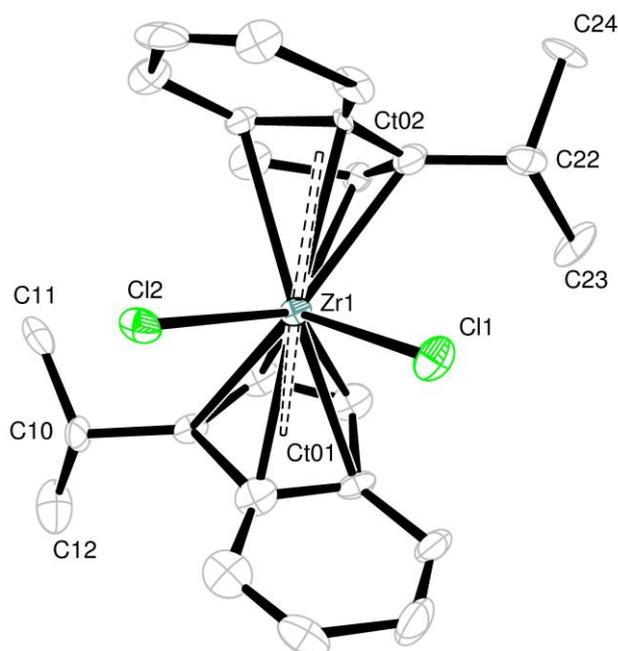
- [279] D. Kost, I. Kalikhman, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Vol. 2* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, UK, **1998**, 1339.
- [280] G. Bertrand, *Science* **2004**, *305*, 783.
- [281] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [282] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *241*, 1343.
- [283] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [284] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 183.
- [285] J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370.
- [286] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5003.
- [287] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*.
- [288] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704.
- [289] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* **2004**, *305*, 849.
- [290] S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, *11*, 1727.
- [291] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 733.
- [292] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [293] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**.
- [294] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [295] M. Voronkov, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 99.
- [296] J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034.
- [297] P. Jutzi, E.-A. Bunte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1605.
- [298] T. Müller, P. Jutzi, T. Kühler, *Organometallics* **2001**, *20*, 5619.
- [299] H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667.
- [300] G. A. Olah, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 19.
- [301] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989.
- [302] H. Basch, T. Hoz, S. Hoz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6458.
- [303] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- [304] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825.
- [305] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 164.
- [306] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. Haaland, H. Belyakov, P. Verne, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [307] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powel, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2691.
- [308] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526.
- [309] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802.
- [310] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- [311] S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*.
- [312] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- [313] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Kárpáti, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.
- [314] E. Douglas, B. L. Lutz, *Can. J. Phys.* **1970**, *48*, 247.
- [315] N. Grevesse, A. Sauval, *Astron. Astrophys.* **1979**, *9*, 232.
- [316] E. D. Jemmis, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781.
- [317] R. B. King, P. von Ragué Schleyer, in *Molecular Clusters of Main Group Elements* (Eds.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 1.
- [318] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. von Wüllen, D. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628.
- [319] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. von Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882.
- [320] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thenard, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, *2*, 317.

- [321] J. Davy, *Phil. Trans. Roy. London* **1812**, 102, 352.
- [322] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 733.
- [323] R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Réye, *Tetrahedron* **1983**, 39, 999.
- [324] E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 128, 13634.
- [325] S. Deerenberg, M. Schakel, A. H. J. F. de Keijzer, M. Kranenburg, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Commun.* **2002**, 348.
- [326] H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 545.
- [327] K. Lippe, D. Gerlach, E. Kroke, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, 28, 621.
- [328] J. B. Lambert, Y. Zhao *J. Am. Chem. Soc.* **1996** 118, , 7867.
- [329] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1936.
- [330] J. Wagler, U. Böhme, E. Brendler, G. Roewer, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b.
- [331] G. Roewer, J. Wagler, in *Organosilicon Chemistry VI* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 285.
- [332] H. A. MacManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4151.
- [333] H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1133.
- [334] K. Hensen, T. Zengerly, T. Müller, P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 558, 21.
- [335] A. R. Bassindale, T. Stout, *Chem. Commun.* **1984**, 1387.
- [336] M. F. H. van Tol, *WO 98/30603*, DSM N. V., **1998**.
- [337] A. V. Malkov, A. Mariani, K. N. MacDougall, P. Kocovsky, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2253.
- [338] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2741.
- [339] M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 14, 4599.
- [340] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389.
- [341] W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1879.
- [342] A. F. Burchat, J. M. Chong, N. Nielsen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 281.
- [343] S. Deisenhofer, T. Feifel, J. Kukral, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 3495.
- [344] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [345] G. A. Molander, D. L. Sandrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15792.
- [346] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [347] E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, L. Pohl, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2485.
- [348] M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake, *Macromolecules* **1982**, 15, 1150.
- [349] APEX, suite of crystallographic software. APEX 2 Version 2008.4. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [350] SAINT, Version 7.56a and SADABS Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [351] L. J. Farrugia, "WinGX (Version 1.70.01 January 2005) ", *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [352] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, "SIR97", A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [353] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1998**.
- [354] International Tables for Crystallography, Vol. C, Tables 6.1.1.4 (pp. 500-502), 4.2.6.8 (pp. 219-222), and 4.2.4.2 (pp. 193-199), Wilson, A. J. C., Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1992**.
- [355] A. L. Spek, "PLATON", A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2010**.
- [356] K. Brandenburg, H. Putz "Diamond 3.0a", Crystal Molecular Structure Visualiazation, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2004**.

- I. Inhaltsverzeichnis
- II. Danksagung
- III. Allgemeine Definitionen
- IV. Verzeichnis der wichtigsten Verbindungen
- V. Die Polymerisation von Olefinen
- VI. Einführung und Zielsetzung
- VII. Metallocenkatalysatoren
– Ethen-induzierte Polymerisation von α -Olefinen
- VIII. Zusammenfassung und Ausblick
- IX. Summary and Outlook
- X. Siliciumorganische Verbindungen
als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation
- XI. Zusammenfassung und Ausblick
- XII. Summary and Outlook
- XIII. Experimentalteil
- XIV. Literaturverzeichnis
- XV. Kristallographischer Anhang**

XV. Kristallographischer Anhang

Kristallographische Daten zu *rac*-(1-ⁱPr-Ind)ZrCl₂ (**53-Zr**)



ORTEP Zeichnung der Verbindung **53-Zr** mit 50% Ellipsoiden. ^[355]

Molecular Formula:	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ Zr
Crystal Color / Shape:	orange needles
Crystal Size:	Approximate size of crystal fragment used for data collection: 0.05 x 0.05 x 0.05 mm
Molecular Weight:	476.57
F ₀₀₀ :	488
Systematic Absences:	-21- -a- -c- -n-
	N 0 415 414 417
	N I>3s 0 198 7 201
	<I> 0.0 30.9 0.3 30.8
	<I/s> 0.0 24.3 0.5 24.2
Space Group:	Monoclinic P2/c (I.T.-No.: 13)
Cell Constants:	Least-squares refinement of 10191 reflections with the program XL - SHELXTL Ver. 6.12 Bruker Analytical X-ray Solutions Thetha range 4.2° < θ < 51.9°; Mo(Kα) a = 994.2(2) pm a = 90.00° b = 661.88(13) pm β = 99.41°(3) c = 1641.6(3) pm γ = 90.00° V = 1065.7(4) · 10 ⁶ pm ³ ; Z = 2; D _{calc} = 1.485 g cm ⁻³ ; Mos. = 0.773

Diffractionmeter:	Rigaku AFC 7S; graphite monochromator; 50 kV; 30 mA; $\lambda=71.073$ pm; Mo(K α)
Temperature:	190 K
Measurement Range:	$4.2^\circ < \Theta < 51.9^\circ$; h:-12/12, k:-7/7, l:-19/20
Measurement Time:	100 x 120 s
Measurement Mode:	
LP – Correction:	No
Intensity Correction:	No/Yes; during scaling
Absorption Correction:	No
Reflection Data:	21462 reflections were integrated and scaled 414 reflections systematic absent and rejected 21048 reflections to be merged 1996 independent reflections 0.083 R_{int} : (basis F_0^2) 1996 independent reflections (all) were used in refinements 1996 independent reflections with $I_0 > 2\sigma(I_0)$ 95.7% completeness of the data set 125 parameter full-matrix refinement 15.9 reflections per parameter
Solution:	Direct Methods; Difference Fourier syntheses
Refinement Parameters:	In the asymmetric unit: 14 Non-hydrogen atoms with anisotropic parameters
Hydrogen Atoms:	In the difference maps calculated from the model containing all non-hydrogen atoms, not all of the hydrogen positions could be determined from the highest peaks. For this reason, the hydrogen atoms were placed in the calculated positions. Isotropic displacement parameters were calculated from the parent carbon atom. The hydrogen atoms were included in the Structure factor calculations but not refined.
Atomic Form Factors:	For neutral atoms and anomalous dispersion
Extinction Correction:	no
Weighting Scheme:	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (a * P)^2 + b * P$ With a: 0.0462; b: 0.000; P: [Maximum(0= or F_0^2) + 2 * F_c^2]/3
Shift/Err:	Less than 0.000 in the last cycle of refinement:
Resid. Electron Density:	+0.49 $e_0^-/\text{\AA}^3$; -0.56 $e_0^-/\text{\AA}^3$
R1:	$\Sigma(F_0 - F_c) / \Sigma F_0 $
[$F_0 > 4\sigma(F_0)$; N= 1810]:	=0.0298
[all reflctns; N= 1996]:	=0.0333
wR2:	$[\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2}$
[$F_0 > 4\sigma(F_0)$; N= 1810]:	=0.0783
[all reflctns; N= 1996]:	=0.0783
Goodness of fit:	$[\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$
Remarks:	Refinement expression $\Sigma w (F_0^2 - F_c^2)^2$

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
Zr1		2e	2		0	0.32892(4)	1/4	
Cl2		4g	1		-0.02282(5)	0.57251(9)	0.35787(3)	
C21		4g	1		0.2651(2)	0.3620(4)	0.42679(15)	
H21		4g	1		0.24090	0.31220	0.47540	0.0360
C17		4g	1		0.2634(2)	0.3403(3)	0.27628(13)	
C15		4g	1		0.1522(2)	0.0770(4)	0.32883(13)	

H15	4g	1	0.12510	-0.02070	0.36800	0.0260
C18	4g	1	0.3330(2)	0.5258(4)	0.27899(15)	
H18	4g	1	0.35440	0.58340	0.23100	0.0320
C14	4g	1	0.1567(2)	0.0385(4)	0.24502(13)	
H14	4g	1	0.13090	-0.08980	0.21700	0.0240
C20	4g	1	0.3376(3)	0.5331(5)	0.42723(17)	
H20	4g	1	0.36840	0.59660	0.47730	0.0450
C16	4g	1	0.2257(2)	0.2577(4)	0.35048(13)	
C13	4g	1	0.2195(2)	0.1989(3)	0.21059(13)	
C22	4g	1	0.2577(2)	0.2088(4)	0.12538(13)	
H22	4g	1	0.26810	0.35120	0.11130	0.0270
C24	4g	1	0.1510(3)	0.1150(5)	0.05924(14)	
H24A	4g	1	0.13690	-0.02350	0.07300	0.0500
H24B	4g	1	0.18190	0.12140	0.00690	0.0500
H24C	4g	1	0.06690	0.18790	0.05610	0.0500
C23	4g	1	0.3959(3)	0.1044(5)	0.12815(16)	
H23A	4g	1	0.46280	0.17010	0.16830	0.0570
H23B	4g	1	0.42320	0.11250	0.07480	0.0570
H23C	4g	1	0.38840	-0.03490	0.14320	0.0570
C19	4g	1	0.3686(2)	0.6199(5)	0.35364(18)	
H19	4g	1	0.41400	0.74310	0.35610	0.0430
Dummy	4g	1	0.20350	0.18248	0.28224	

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zr1	0.01488(17)	0.00891(19)	0.01619(16)	0.00000	-0.00024(10)	0.00000
Cl2	0.0273(3)	0.0171(4)	0.0266(3)	0.0013(2)	0.0017(2)	-0.0068(2)
C21	0.0235(12)	0.0414(17)	0.0223(11)	0.0050(11)	-0.0028(9)	-0.0074(10)
C17	0.0148(10)	0.0192(13)	0.0219(10)	0.0027(8)	0.0001(8)	-0.0021(8)
C15	0.0212(11)	0.0207(14)	0.0228(10)	0.0044(9)	-0.0001(8)	0.0067(9)
C18	0.0195(11)	0.0244(14)	0.0373(13)	-0.0026(10)	0.0057(9)	-0.0041(10)
C14	0.0193(10)	0.0142(13)	0.0254(10)	0.0043(8)	-0.0005(8)	-0.0011(8)
C20	0.0274(13)	0.048(2)	0.0348(13)	0.0018(12)	-0.0049(10)	-0.0203(12)
C16	0.018(1)	0.0249(14)	0.0206(10)	0.0052(10)	-0.0018(8)	0.0002(9)
C13	0.0167(10)	0.0164(13)	0.0203(10)	0.0021(8)	-0.0008(8)	-0.0019(8)
C22	0.0245(11)	0.0220(14)	0.0227(11)	0.0011(9)	0.0059(9)	-0.0027(9)
C24	0.0392(14)	0.0392(17)	0.0215(11)	-0.0049(12)	0.0043(10)	-0.0076(10)
C23	0.0309(14)	0.0494(19)	0.0368(14)	0.0116(13)	0.0124(11)	0.0009(13)
C19	0.0222(12)	0.0296(17)	0.0545(17)	-0.0084(11)	0.0013(11)	-0.0169(12)

Selected geometric informations

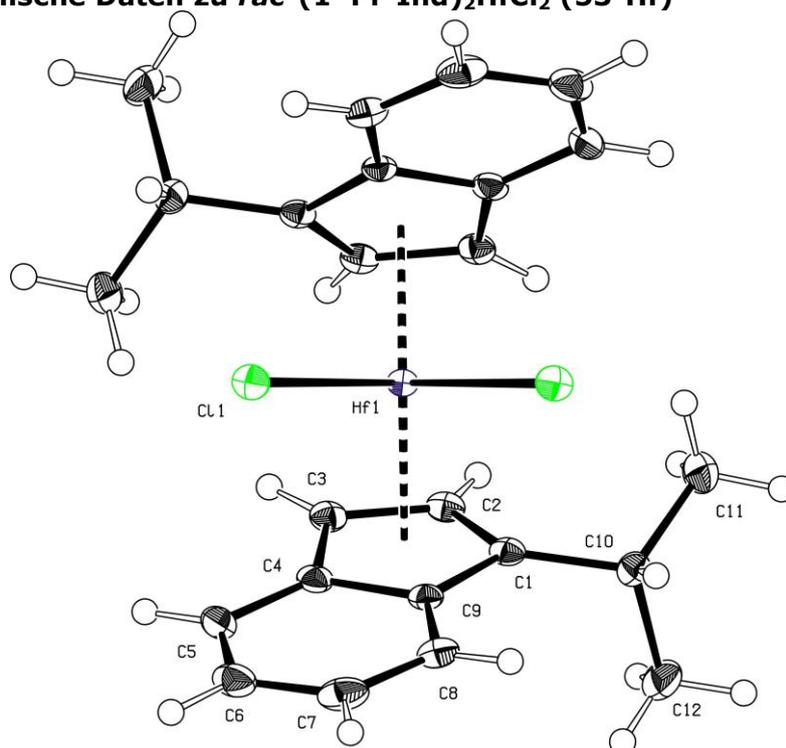
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Zr1—Cl2	2.4327(6)	C21—C16	1.428(3)
Zr1—Cl2 ⁱ	2.4327(6)	C17—C18	1.407(3)
Zr1—C15 ⁱ	2.471(2)	C17—C16	1.440(3)
Zr1—C15	2.471(2)	C17—C13	1.441(3)
Zr1—C14 ⁱ	2.484(2)	C15—C14 ⁱ	1.407(3)
Zr1—C14	2.484(2)	C15—C16	1.416(4)
Zr1—C13	2.527(2)	C18—C19	1.368(4)
Zr1—C13 ⁱ	2.527(2)	C14—C13	1.397(3)
Zr1—C17	2.585(2)	C20—C19	1.416(4)
Zr1—C17 ⁱ	2.585(2)	C13—C22	1.509(3)
Zr1—C16 ⁱ	2.601(2)	C22—C24	1.521(3)
Zr1—C16	2.601(2)	C22—C23	1.532(3)
C21—C20	1.342(4)		

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
Cl2—Zr1—Cl2 ⁱ	96.98(3)	C17—Zr1—C16 ⁱ	148.92(7)
Cl2—Zr1—C15 ⁱ	134.95(5)	C17 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	32.23(7)
Cl2 ⁱ —Zr1—C15 ⁱ	100.84(6)	Cl2—Zr1—C16	80.32(6)

C12—Zr1—C15	100.84(6)	C12 ⁱ —Zr1—C16	114.09(6)
C12 ⁱ —Zr1—C15	134.95(5)	C15 ⁱ —Zr1—C16	126.92(8)
C15 ⁱ —Zr1—C15	95.11(12)	C15—Zr1—C16	32.30(8)
C12—Zr1—C14 ⁱ	110.81(6)	C14 ⁱ —Zr1—C16	108.64(8)
C12 ⁱ —Zr1—C14 ⁱ	132.10(5)	C14—Zr1—C16	53.14(8)
C15 ⁱ —Zr1—C14 ⁱ	32.99(7)	C13—Zr1—C16	53.78(7)
C15—Zr1—C14 ⁱ	78.13(8)	C13 ⁱ —Zr1—C16	117.87(7)
C12—Zr1—C14	132.10(5)	C17—Zr1—C16	32.23(7)
C12 ⁱ —Zr1—C14	110.81(6)	C17 ⁱ —Zr1—C16	148.92(7)
C15 ⁱ —Zr1—C14	78.13(8)	C16 ⁱ —Zr1—C16	159.13(12)
C15—Zr1—C14	32.99(7)	C20—C21—C16	118.9(2)
C14 ⁱ —Zr1—C14	78.61(11)	C18—C17—C16	120.0(2)
C12—Zr1—C13	126.83(5)	C18—C17—C13	132.7(2)
C12 ⁱ —Zr1—C13	81.50(6)	C16—C17—C13	107.3(2)
C15 ⁱ —Zr1—C13	96.70(7)	C18—C17—Zr1	120.68(16)
C15—Zr1—C13	54.79(7)	C16—C17—Zr1	74.51(12)
C14 ⁱ —Zr1—C13	108.51(8)	C13—C17—Zr1	71.42(12)
C14—Zr1—C13	32.36(7)	C14—C15—C16	107.50(19)
C12—Zr1—C13 ⁱ	81.50(6)	C14—C15—Zr1	74.01(12)
C12 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	126.83(5)	C16—C15—Zr1	78.92(13)
C15 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	54.79(7)	C19—C18—C17	118.6(2)
C15—Zr1—C13 ⁱ	96.70(7)	C13—C14—C15	110.2(2)
C14 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	32.36(7)	C13—C14—Zr1	75.51(13)
C14—Zr1—C13 ⁱ	108.51(8)	C15—C14—Zr1	73.00(13)
C13—Zr1—C13 ⁱ	140.16(10)	C21—C20—C19	122.0(2)
C12—Zr1—C17	94.12(5)	C15—C16—C21	133.2(2)
C12 ⁱ —Zr1—C17	83.67(6)	C15—C16—C17	107.65(19)
C15 ⁱ —Zr1—C17	128.62(7)	C21—C16—C17	119.1(2)
C15—Zr1—C17	54.20(7)	C15—C16—Zr1	68.78(12)
C14 ⁱ —Zr1—C17	129.85(7)	C21—C16—Zr1	123.59(16)
C14—Zr1—C17	53.43(7)	C17—C16—Zr1	73.25(12)
C13—Zr1—C17	32.72(7)	C14—C13—C17	106.95(19)
C13 ⁱ —Zr1—C17	149.45(7)	C14—C13—C22	127.2(2)
C12—Zr1—C17 ⁱ	83.67(6)	C17—C13—C22	125.0(2)
C12 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	94.12(5)	C14—C13—Zr1	72.13(12)
C15 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	54.20(7)	C17—C13—Zr1	75.86(12)
C15—Zr1—C17 ⁱ	128.62(7)	C22—C13—Zr1	125.53(15)
C14 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	53.43(7)	C13—C22—C24	113.09(19)
C14—Zr1—C17 ⁱ	129.85(7)	C13—C22—C23	108.26(19)
C13—Zr1—C17 ⁱ	149.45(7)	C24—C22—C23	110.8(2)
C13 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	32.72(7)	C18—C19—C20	121.3(3)
C17—Zr1—C17 ⁱ	176.67(10)	Zr1—C17—C21 ⁱ	25.632(35)
C12—Zr1—C16 ⁱ	114.09(6)	C19—Zr1—C19 ⁱ	125.997(42)
C12 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	80.32(6)	C14 ⁱ —Zr1—C24	94.038(67)
C15 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	32.30(8)	Zr1 ⁱ —C15—C24 ⁱ	75.010(68)
C15—Zr1—C16 ⁱ	126.92(8)	Zr1 ⁱ —C15—C14 ⁱ	51.128(55)
C14 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	53.14(8)	C20—Zr1—Dummy	52.83(4)
C14—Zr1—C16 ⁱ	108.64(8)	C20—Zr1—C20 ⁱ	143.234(54)
C13—Zr1—C16 ⁱ	117.87(7)	C18 ⁱ —Zr1—C20	126.191(53)
C13 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	53.78(7)	C18—Zr1—C20 ⁱ	126.191(53)

Atoms 1,2,3,4	Tors. an. 1,2,3,4 [°]	Atoms 1,2,3,4	Tors. an. 1,2,3,4 [°]
C19—Zr1—C19—C14 ⁱ	144.755(138)		

(i) -x, y, 0.5-z.

Kristallographische Daten zu *rac*-(1-*i*Pr-Ind)₂HfCl₂ (53-Hf)


ORTEP-Zeichnung der Verbindung **53-Hf** mit 50% Ellipsoiden. ^[355]

Molecular Formula:	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ Hf
Crystal Color / Shape	Yellow needle
Crystal Size	Approximate size of crystal fragment used for data collection: 0.05 × 0.05 × 0.41 mm
Molecular Weight:	563.84 a.m.u.
F ₀₀₀ :	552
Systematic Absences:	h0l: l ≠ 2n
Space Group:	Monoclinic <i>P</i> 2/c (I.T.-No.: 13)
Cell Constants:	Least-squares refinement of 9978 reflections with the programs "APEX suite" and "SAINT" [1,2]; theta range 2.08° < θ < 25.38°; Mo(Kα); λ = 71.073 pm a = 990.73(4) pm b = 662.12(3) pm β = 99.430(2)° c = 1644.00(7) pm V = 1063.86(8) · 10 ⁶ pm ³ ; Z = 2; D _{calc} = 1.760 g cm ⁻³ ; Mos. = 0.70
Diffractometer:	Kappa APEX II (Area Diffraction System; BRUKER AXS); rotating anode; graphite monochromator; 50 kV; 40 mA; λ = 71.073 pm; Mo(Kα)
Temperature:	(-150 ± 1) °C; (123 ± 1) K
Measurement Range:	2.08° < θ < 25.38°; h: -11/11, k: -7/7, l: -19/19
Measurement Time:	2 × 2.50 s per film
Measurement Mode:	measured: 9 runs; 4111 films / scaled: 9 runs; 4111 films φ- and ω-movement; Increment: Δφ/Δω = 0.50°; dx = 50.0 mm
LP - Correction:	Yes ^[350]
Intensity Correction	No/Yes; during scaling ^[350]
Absorption Correction:	Multi-scan; during scaling; μ = 5.160 mm ⁻¹ ^[350]
Reflection Data:	Correction Factors: T _{min} = 0.4945 T _{max} = 0.7452 26933 reflections were integrated and scaled 1627 reflections systematic absent and rejected

	25306	reflections to be merged
	1946	independent reflections
	0.028	R_{int} : (basis F_o^2)
	1946	independent reflections (all) were used in refinements
	1940	independent reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$
	99.7 %	completeness of the data set
	125	parameter full-matrix refinement
	15.6	reflections per parameter
Solution:	Direct Methods ^[352] ; Difference Fourier syntheses	
Refinement Parameters:	In the asymmetric unit:	
	14	Non-hydrogen atoms with anisotropic displacement parameters
Hydrogen Atoms:	In the difference map(s) calculated from the model containing all non-hydrogen atoms, not all of the hydrogen positions could be determined from the highest peaks. For this reason, the hydrogen atoms were placed in calculated positions ($d_{\text{C-H}} = 95, 98, 100$ pm). Isotropic displacement parameters were calculated from the parent carbon atom ($U_{\text{H}} = 1.2/1.5 U_{\text{C}}$). The hydrogen atoms were included in the structure factor calculations but not refined.	
Atomic Form Factors:	For neutral atoms and anomalous dispersion ^[354]	
Extinction Correction:	no	
Weighting Scheme:	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$ with a: 0.0109; b: 0.5868; P: $[\text{Maximum}(0 \text{ or } F_o^2) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
Shift/Err:	Less than 0.001 in the last cycle of refinement:	
Resid. Electron Density:	+0.42 $e^-/\text{\AA}^3$; -0.31 $e^-/\text{\AA}^3$	
R1:	$\sum(F_o - F_c) / \sum F_o $	
[$F_o > 4\sigma(F_o)$; N=1940]:		= 0.0095
[all reflctns; N=1946]:		= 0.0095
wR2:	$[\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum W(F_o^2)^2]^{1/2}$	
[$F_o > 4\sigma(F_o)$; N=1940]:		= 0.0249
[all reflctns; N=1946]:		= 0.0249
Goodness of fit:	$[\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$	
		= 1.133
Remarks:	Refinement expression $\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2$	

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
HF1		2f	2		1/2	0.32543	1/4	
CL1		4g	1		0.52174	0.56944	0.14359	
C1		4g	1		0.28067	0.19987	0.28938	
C2		4g	1		0.34338	0.03619	0.25504	
H21		4g	1		0.37737	-0.08212	0.28409	-1.2000
C3		4g	1		0.34802	0.07492	0.17065	
H31		4g	1		0.39224	-0.00591	0.13517	-1.2000
C4		4g	1		0.27428	0.25708	0.14878	
C5		4g	1		0.23458	0.35868	0.07213	
H51		4g	1		0.25798	0.30547	0.02261	-1.2000
C6		4g	1		0.16236	0.53368	0.07157	
H61		4g	1		0.13228	0.59961	0.02049	-1.2000
C7		4g	1		0.13065	0.62062	0.14519	
H71		4g	1		0.08295	0.74555	0.14239	-1.2000
C8		4g	1		0.16740	0.52814	0.22016	
H81		4g	1		0.14698	0.58849	0.26915	-1.2000

C9	4g	1	0.23696	0.33931	0.22283	
C10	4g	1	0.24194	0.20975	0.37457	
H101	4g	1	0.23086	0.35492	0.38890	-1.2000
C11	4g	1	0.34973	0.11559	0.44109	
H111	4g	1	0.31874	0.12418	0.49461	-1.5000
H112	4g	1	0.43635	0.18868	0.44367	-1.5000
H113	4g	1	0.36314	-0.02639	0.42757	-1.5000
C12	4g	1	0.10342	0.10367	0.37196	
H121	4g	1	0.03412	0.17154	0.33182	-1.5000
H122	4g	1	0.07641	0.10951	0.42666	-1.5000
H123	4g	1	0.11134	-0.03771	0.35575	-1.5000
Dummy	4g	1	0.29666	0.18147	0.21734	

Anisotropic displacement parameters, in Å²

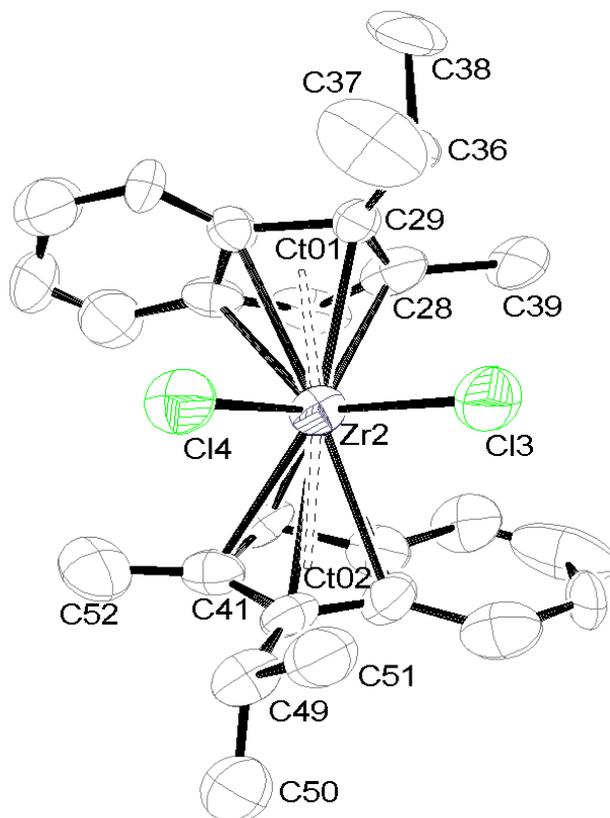
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
HF1	0.01105	0.00833	0.01389	0.00000	0.00107	0.00000
Cl1	0.01870	0.01304	0.02032	-0.00083	0.00209	0.00403
C1	0.01203	0.01346	0.01857	-0.00369	0.00059	0.00132
C2	0.01405	0.01132	0.02087	-0.00281	0.00007	0.00115
C3	0.01452	0.01559	0.01973	-0.00268	0.00074	-0.00412
C4	0.01184	0.01848	0.01836	-0.00435	-0.00056	-0.00086
C5	0.01677	0.03136	0.01673	-0.00419	-0.00071	0.00344
C6	0.01763	0.03283	0.02608	-0.00156	-0.00141	0.01411
C7	0.01580	0.02191	0.03939	0.00536	0.00338	0.01095
C8	0.01303	0.01908	0.02707	0.00162	0.00403	0.00147
C9	0.00994	0.01644	0.01801	-0.00247	0.00093	0.00112
C10	0.01737	0.01839	0.01774	-0.00093	0.00477	0.00100
C11	0.02661	0.03041	0.01831	0.00232	0.00356	0.00551
C12	0.02273	0.03434	0.02648	-0.00734	0.00989	-0.00016

Selected geometric informations

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
HF1—Dummy ⁱ	2.2138(1)	HF1—Dummy	2.2138(1)

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
Dummy ⁱ —HF1—Dummy	128.994(1)		

(i) 1-x, y, 0.5-z.

Kristallographische Daten zu *rac*-(1-*i*-Pr-1-Me-Ind)₂ZrCl₂ (56**)**

 ORTEP-Zeichnung der Verbindung **56** mit 50% Ellipsoiden. ^[355]

Molecular Formula:	C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ Zr																																																																																
Crystal Color / Shape:	yellow needles																																																																																
Crystal Size:	0.17 x 0.155 x 0.17																																																																																
Molecular Weight:	504.62																																																																																
F ₀₀₀ :	2340																																																																																
Systematic Absences:	<table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td></td> <td>b--</td> <td>c--</td> <td>n--</td> <td>21--</td> <td>-c-</td> <td>-a-</td> <td>-n-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>21-</td> <td>--a</td> <td>--b</td> <td>--n</td> <td>--21</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		b--	c--	n--	21--	-c-	-a-	-n-	-	21-	--a	--b	--n	--21																																																																		
	b--	c--	n--	21--	-c-	-a-	-n-	-																																																																									
21-	--a	--b	--n	--21																																																																													
	<table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>N</td> <td>792</td> <td>788</td> <td>794</td> <td>18</td> <td>580</td> <td>577</td> <td>579</td> <td>24</td> <td>748</td> </tr> <tr> <td>740</td> <td>742</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>N I>3s</td> <td>174</td> <td>0</td> <td>174</td> <td>0</td> <td>102</td> <td>0</td> <td>102</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>132</td> <td>132</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0</td> </tr> <tr> <td></td> <td><I></td> <td>19.1</td> <td>1.0</td> <td>19.0</td> <td>0.9</td> <td>11.0</td> <td>1.0</td> <td>11.0</td> <td>57.5</td> </tr> <tr> <td>0.9</td> <td>15.8</td> <td>15.7</td> <td>1.3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td><I/s></td> <td>3.2</td> <td>0.3</td> <td>3.2</td> <td>0.3</td> <td>2.6</td> <td>0.3</td> <td>2.6</td> <td>11.7</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>0.3</td> <td>3.2</td> <td>3.1</td> <td>0.3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	N	792	788	794	18	580	577	579	24	748	740	742	10									N I>3s	174	0	174	0	102	0	102	15	132	132	0							0		<I>	19.1	1.0	19.0	0.9	11.0	1.0	11.0	57.5	0.9	15.8	15.7	1.3								<I/s>	3.2	0.3	3.2	0.3	2.6	0.3	2.6	11.7			0.3	3.2	3.1	0.3				
N	792	788	794	18	580	577	579	24	748																																																																								
740	742	10																																																																															
	N I>3s	174	0	174	0	102	0	102	15																																																																								
132	132	0							0																																																																								
	<I>	19.1	1.0	19.0	0.9	11.0	1.0	11.0	57.5																																																																								
0.9	15.8	15.7	1.3																																																																														
	<I/s>	3.2	0.3	3.2	0.3	2.6	0.3	2.6	11.7																																																																								
		0.3	3.2	3.1	0.3																																																																												
Space Group:	Monoclinic Pca2(1) (I.T.-No.: 29)																																																																																
Cell Constants:	Least-squares refinement of 10191 reflections with the program XL - SHELXTL Ver. 6.12 Bruker Analytical X-ray Solutions Theta range 4.6° < θ < 52.1°; Mo(Kα) a = 1616.02 pm α = 90.00° b = 1763.52 pm β = 90.00° c = 1860.35 pm γ = 90.00°																																																																																

	V = 5301.78 · 10 ⁶ pm ³ ; Z = 2; D _{calc} = 1.422 g cm ⁻³ ; Mos. = 0.773
Diffractionmeter:	Rigaku AFC 7S; graphite monochromator; 50 kV; 30 mA; λ = 71.073 pm; Mo(Kα)
Temperature:	190 K
Measurement Range:	4.6° < θ < 52.1°; h: -19/19, k: -21/21, l: -22/22
Measurement Time:	100 x 120 s
Measurement Mode:	
LP – Correction:	No
Intensity Correction:	No/Yes; during scaling
Absorption Correction:	No
Reflection Data:	42059 reflections were integrated and scaled 1425 reflections systematic absent and rejected 40634 reflection to be merged 10191 independent reflections 0.1539 R _{int} : (basis F _o ²) 10191 independent reflections (all) were used in refinements 10189 independent reflections with I _o > 2σ(I _o) 97.4% completeness of the data set 536 parameter full-matrix refinement 19.0 reflections per parameter
Solution:	Direct Methods; Difference Fourier syntheses
Refinement Parameters:	In the asymmetric unit: 58 Non-hydrogen atoms with anisotropic parameters
Hydrogen Atoms:	In the difference maps calculated from the model containing all non-hydrogen atoms, not all of the hydrogen positions could be determined from the highest peaks. For this reason, the hydrogen atoms were placed in the calculated positions. Isotropic displacement parameters were calculated from the Parent carbon atom. The hydrogen atoms were included in the
Atomic Form Factors:	Structure factor calculations but not refined. For neutral atoms and anomalous dispersion
Extinction Correction:	no
Weighting Scheme:	w ⁻¹ = σ ² (F _o ²) + (a*P) ² + b*P With a: 0.089; b: 0.000; P: [Maximum(0 or F _o ²) + F _c ²]/3
Resid. Electron Density:	+1.75 e ⁻ /Å ³ ; -0.42 e ⁻ /Å ³
R1:	Σ(F _o - F _c) / Σ F _o
[F _o > 4σ(F _o); N = 3663]:	= 0.0581
[all reflctns; N = 10191]:	= 0.1667
wR2:	[Σw(F _o ² - F _c ²) ² / Σw(F _o ²) ²] ^{1/2}
[F _o > 4σ(F _o); N = 3663]:	= 0.1872
[all reflctns; N = 10191]:	= 0.1872
Goodness of fit:	[Σw(F _o ² - F _c ²) ² / (NO - NV)] ^{1/2} = 0.763
Remarks:	Refinement expression Σw(F _o ² - F _c ²) ² TWIN Refinement was necessary Absolute structure cannot be determined reliably

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Zr1	2e	2		0		0.32892(4)	1/4	
Cl2	4g	1		-0.02282(5)		0.57251(9)	0.35787(3)	
C21	4g	1		0.2651(2)		0.3620(4)	0.42679(15)	
H21	4g	1		0.24090		0.31220	0.47540	0.0360

C17	4g	1	0.2634(2)	0.3403(3)	0.27628(13)	
C15	4g	1	0.1522(2)	0.0770(4)	0.32883(13)	
H15	4g	1	0.12510	-0.02070	0.36800	0.0260
C18	4g	1	0.3330(2)	0.5258(4)	0.27899(15)	
H18	4g	1	0.35440	0.58340	0.23100	0.0320
C14	4g	1	0.1567(2)	0.0385(4)	0.24502(13)	
H14	4g	1	0.13090	-0.08980	0.21700	0.0240
C20	4g	1	0.3376(3)	0.5331(5)	0.42723(17)	
H20	4g	1	0.36840	0.59660	0.47730	0.0450
C16	4g	1	0.2257(2)	0.2577(4)	0.35048(13)	
C13	4g	1	0.2195(2)	0.1989(3)	0.21059(13)	
C22	4g	1	0.2577(2)	0.2088(4)	0.12538(13)	
H22	4g	1	0.26810	0.35120	0.11130	0.0270
C24	4g	1	0.1510(3)	0.1150(5)	0.05924(14)	
H24A	4g	1	0.13690	-0.02350	0.07300	0.0500
H24B	4g	1	0.18190	0.12140	0.00690	0.0500
H24C	4g	1	0.06690	0.18790	0.05610	0.0500
C23	4g	1	0.3959(3)	0.1044(5)	0.12815(16)	
H23A	4g	1	0.46280	0.17010	0.16830	0.0570
H23B	4g	1	0.42320	0.11250	0.07480	0.0570
H23C	4g	1	0.38840	-0.03490	0.14320	0.0570
C19	4g	1	0.3686(2)	0.6199(5)	0.35364(18)	
H19	4g	1	0.41400	0.74310	0.35610	0.0430
Dummy	4g	1	0.20350	0.18248	0.28224	

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zr1	0.01488(17)	0.00891(19)	0.01619(16)	0.00000	-0.00024(10)	0.00000
Cl2	0.0273(3)	0.0171(4)	0.0266(3)	0.0013(2)	0.0017(2)	-0.0068(2)
C21	0.0235(12)	0.0414(17)	0.0223(11)	0.0050(11)	-0.0028(9)	-0.0074(10)
C17	0.0148(10)	0.0192(13)	0.0219(10)	0.0027(8)	0.0001(8)	-0.0021(8)
C15	0.0212(11)	0.0207(14)	0.0228(10)	0.0044(9)	-0.0001(8)	0.0067(9)
C18	0.0195(11)	0.0244(14)	0.0373(13)	-0.0026(10)	0.0057(9)	-0.0041(10)
C14	0.0193(10)	0.0142(13)	0.0254(10)	0.0043(8)	-0.0005(8)	-0.0011(8)
C20	0.0274(13)	0.048(2)	0.0348(13)	0.0018(12)	-0.0049(10)	-0.0203(12)
C16	0.018(1)	0.0249(14)	0.0206(10)	0.0052(10)	-0.0018(8)	0.0002(9)
C13	0.0167(10)	0.0164(13)	0.0203(10)	0.0021(8)	-0.0008(8)	-0.0019(8)
C22	0.0245(11)	0.0220(14)	0.0227(11)	0.0011(9)	0.0059(9)	-0.0027(9)
C24	0.0392(14)	0.0392(17)	0.0215(11)	-0.0049(12)	0.0043(10)	-0.0076(10)
C23	0.0309(14)	0.0494(19)	0.0368(14)	0.0116(13)	0.0124(11)	0.0009(13)
C19	0.0222(12)	0.0296(17)	0.0545(17)	-0.0084(11)	0.0013(11)	-0.0169(12)

Selected geometric informations

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Zr1—Cl2	2.4327(6)	C21—C16	1.428(3)
Zr1—Cl2 ⁱ	2.4327(6)	C17—C18	1.407(3)
Zr1—C15 ⁱ	2.471(2)	C17—C16	1.440(3)
Zr1—C15	2.471(2)	C17—C13	1.441(3)
Zr1—C14 ⁱ	2.484(2)	C15—C14	1.407(3)
Zr1—C14	2.484(2)	C15—C16	1.416(4)
Zr1—C13	2.527(2)	C18—C19	1.368(4)
Zr1—C13 ⁱ	2.527(2)	C14—C13	1.397(3)
Zr1—C17	2.585(2)	C20—C19	1.416(4)
Zr1—C17 ⁱ	2.585(2)	C13—C22	1.509(3)
Zr1—C16 ⁱ	2.601(2)	C22—C24	1.521(3)
Zr1—C16	2.601(2)	C22—C23	1.532(3)
C21—C20	1.342(4)		

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
C12—Zr1—Cl2 ⁱ	96.98(3)	C17—Zr1—C16 ⁱ	148.92(7)
C12—Zr1—C15 ⁱ	134.95(5)	C17 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	32.23(7)
Cl2 ⁱ —Zr1—C15 ⁱ	100.84(6)	Cl2—Zr1—C16	80.32(6)
Cl2—Zr1—C15	100.84(6)	Cl2 ⁱ —Zr1—C16	114.09(6)
Cl2 ⁱ —Zr1—C15	134.95(5)	C15 ⁱ —Zr1—C16	126.92(8)
C15 ⁱ —Zr1—C15	95.11(12)	C15—Zr1—C16	32.30(8)
Cl2—Zr1—C14 ⁱ	110.81(6)	C14 ⁱ —Zr1—C16	108.64(8)
Cl2 ⁱ —Zr1—C14 ⁱ	132.10(5)	C14—Zr1—C16	53.14(8)
C15 ⁱ —Zr1—C14 ⁱ	32.99(7)	C13—Zr1—C16	53.78(7)
C15—Zr1—C14 ⁱ	78.13(8)	C13 ⁱ —Zr1—C16	117.87(7)
Cl2—Zr1—C14	132.10(5)	C17—Zr1—C16	32.23(7)
Cl2 ⁱ —Zr1—C14	110.81(6)	C17 ⁱ —Zr1—C16	148.92(7)
C15 ⁱ —Zr1—C14	78.13(8)	C16 ⁱ —Zr1—C16	159.13(12)
C15—Zr1—C14	32.99(7)	C20—C21—C16	118.9(2)
C14 ⁱ —Zr1—C14	78.61(11)	C18—C17—C16	120.0(2)
Cl2—Zr1—C13	126.83(5)	C18—C17—C13	132.7(2)
Cl2 ⁱ —Zr1—C13	81.50(6)	C16—C17—C13	107.3(2)
C15 ⁱ —Zr1—C13	96.70(7)	C18—C17—Zr1	120.68(16)
C15—Zr1—C13	54.79(7)	C16—C17—Zr1	74.51(12)
C14 ⁱ —Zr1—C13	108.51(8)	C13—C17—Zr1	71.42(12)
C14—Zr1—C13	32.36(7)	C14—C15—C16	107.50(19)
Cl2—Zr1—C13 ⁱ	81.50(6)	C14—C15—Zr1	74.01(12)
Cl2 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	126.83(5)	C16—C15—Zr1	78.92(13)
C15 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	54.79(7)	C19—C18—C17	118.6(2)
C15—Zr1—C13 ⁱ	96.70(7)	C13—C14—C15	110.2(2)
C14 ⁱ —Zr1—C13 ⁱ	32.36(7)	C13—C14—Zr1	75.51(13)
C14—Zr1—C13 ⁱ	108.51(8)	C15—C14—Zr1	73.00(13)
C13—Zr1—C13 ⁱ	140.16(10)	C21—C20—C19	122.0(2)
Cl2—Zr1—C17	94.12(5)	C15—C16—C21	133.2(2)
Cl2 ⁱ —Zr1—C17	83.67(6)	C15—C16—C17	107.65(19)
C15 ⁱ —Zr1—C17	128.62(7)	C21—C16—C17	119.1(2)
C15—Zr1—C17	54.20(7)	C15—C16—Zr1	68.78(12)
C14 ⁱ —Zr1—C17	129.85(7)	C21—C16—Zr1	123.59(16)
C14—Zr1—C17	53.43(7)	C17—C16—Zr1	73.25(12)
C13—Zr1—C17	32.72(7)	C14—C13—C17	106.95(19)
C13 ⁱ —Zr1—C17	149.45(7)	C14—C13—C22	127.2(2)
Cl2—Zr1—C17 ⁱ	83.67(6)	C17—C13—C22	125.0(2)
Cl2 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	94.12(5)	C14—C13—Zr1	72.13(12)
C15 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	54.20(7)	C17—C13—Zr1	75.86(12)
C15—Zr1—C17 ⁱ	128.62(7)	C22—C13—Zr1	125.53(15)
C14 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	53.43(7)	C13—C22—C24	113.09(19)
C14—Zr1—C17 ⁱ	129.85(7)	C13—C22—C23	108.26(19)
C13—Zr1—C17 ⁱ	149.45(7)	C24—C22—C23	110.8(2)
C13 ⁱ —Zr1—C17 ⁱ	32.72(7)	C18—C19—C20	121.3(3)
C17—Zr1—C17 ⁱ	176.67(10)	Zr1—C17—C21 ⁱ	25.632(35)
Cl2—Zr1—C16 ⁱ	114.09(6)	C19—Zr1—C19 ⁱ	125.997(42)
Cl2 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	80.32(6)	C14 ⁱ —Zr1—C24	94.038(67)
C15 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	32.30(8)	Zr1 ⁱ —C15—C24 ⁱ	75.010(68)
C15—Zr1—C16 ⁱ	126.92(8)	Zr1 ⁱ —C15—C14 ⁱ	51.128(55)
C14 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	53.14(8)	C20—Zr1—Dummy	52.83(4)
C14—Zr1—C16 ⁱ	108.64(8)	C20—Zr1—C20 ⁱ	143.234(54)
C13—Zr1—C16 ⁱ	117.87(7)	C18 ⁱ —Zr1—C20	126.191(53)
C13 ⁱ —Zr1—C16 ⁱ	53.78(7)	C18—Zr1—C20 ⁱ	126.191(53)
Atoms 1,2,3,4	Tors. an. 1,2,3,4 [°]	Atoms 1,2,3,4	Tors. an. 1,2,3,4 [°]
C19—Zr1—C19—C14 ⁱ	144.755(138)		

(i) -x, y, 0.5-z.